

**CYCLOADDITIONEN MIT
1,2 - BIS (TRIFLUORMETHYL) ETHYLEN -
1,2 - DICARBONITRIL**

GONZALO URRUTIA DESMAISON

CYCLOADDITIONEN MIT
1,2-BIS(TRIFLUORMETHYL)ETHYLEN-1,2-DICARBONITRIL

DISSERTATION
DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT VON
GONZALO URRUTIA DESMAISON
AUS LIMA

16.4.1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Knorr

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.1986

Heidrun und meinen Eltern

gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0025

Something hidden; go and find it
Something lost beyond the ranges,
Lost and waiting for you. Go!

Kipling

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Juli 1979 bis August 1984 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer gilt mein besonderer und aufrichtiger Dank. Er gewährte mir jederzeit großzügige Unterstützung und räumte mir bei der Ausführung dieser Arbeit Freiheit ein. Er lehrte mich analytisches Denken und präzises Arbeiten. Neben vielen anderen wichtigen Leitsätzen gab er mir diesen zum reichen Gepäck:

"Holen Sie aus einem Versuch das Maximum heraus"

Herr Professor Dr. H. Nöth (Institut für Anorganische Chemie, Universität München) hatte die Freundlichkeit, vier Röntgenstrukturanalysen und unübertreffliche Plots anzufertigen. Ich danke Ihm für sein Wohlwollen. Ich hoffe, diese Kapitel mögen sein Gefallen finden. Herrn Professor Dr. G. Binsch bin ich sehr zu Dank verpflichtet, er stellte mir Meßzeit am XL 100 zur Verfügung und machte damit ein Großteil dieser Arbeit erst möglich.

Fräulein E. Eichin (Institut für Anorganische Chemie, Universität München) nahm viele plagvolle ^{19}F -NMR-Spektren auf, für die sorgfältige Arbeit meinen Dank. Herrn Dr. D. Stephenson verdanke ich die Entkopplungsexperimente zu den Cyclobutanen,

Frau Dr. A. Seebald und Herrn Dr. B. Wrackmeyer (Institut für Anorganische Chemie, Universität München) verdanke ich die WP 200-Spektren, Herrn R. Dammel (Universität Frankfurt) die MNDO-Rechnung.

Herr A. Zucker trug mit Elan und Sorgfalt zu den 4+2-Cycloaditionen bei, Frau S. Voß verdanke ich sorgfältige Arbeit auf dem gleichen Gebiet. Frau M. Schwarz und Herr H. Schulz fertigten die Analysen immer rasch und zuverlässig an. Herrn Huber danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft.

Besondere Freude bereitet mir, die nun letzten Zeilen schreiben zu dürfen:

Heidrun Urrutia opferte in liebenswerter Weise unzählige Stunden am Textsystem mit dem Schreiben eines unleserlichen Manuskriptes, "de pie, como un marino en la proa de un barco", wie Neruda sagen würde. Jutta Brückner fertigte den Großteil der wunderschönen Zeichnungen mit liebenswürdiger Geduld an, Reinhard Brückner bemühte sich um die Entzifferung der Vorlagen und Robert Temme opferte ebenso freundschaftlich Zeit für weitere Zeichnungen. Regina Schwarzkopf-Lang zeichnete mit Liebe zum Detail die Apparatur-Diagramme. Ihnen allen meinen tiefempfundenen Dank.

Wenn nun der Leser Fehler vorfindet, wisse er, es sind meine ganz allein.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Thermische (2+2)-Cycloadditionen	1
1.2. Stereochemie der (2+2)-Cycloaddition	4
1.3. Thermische (4+2)-Cycloadditionen	10
2. 1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril	14
2.1. Synthese und Trennung der cis,trans-Isomeren	14
2.2. cis,trans-Gleichgewicht	20
2.3. Photoisomerisierung	22
3. NMR-Spektroskopische Konfigurationszuordnung der Cycloaddukte	24
3.1. Die ^{19}F -Kopplung durch den Raum als Kriterium	24
3.2. Die ^{19}F -NMR-Verschiebung als Kriterium	32
4. (2+2)-Cycloadditionen des 1,2-Bis(trifluormethyl)-ethylen-1,2-dicarbonitrils	38
4.1. Alkylvinylether	39
4.1.1. Darstellung und Trennung der Cyclobutane	39
4.1.2. Röntgenstrukturanalyse zweier Cyclobutane aus BTE und Methylvinylether	45
4.1.3. NMR-Analyse der Konfigurationen der vier Cyclobutane aus BTE und Methylvinylether und Homologen	52
4.1.4. Wo geht die Stereospezifität der Cycloaddition verloren?	58
4.1.5. Sterischer Ablauf und bevorzugte Zwitterionen	62

	Seite
4.1.6. Ethyl- und Butylvinylether	71
4.1.7. cis,trans-Gleichgewicht der Cyclobutane	72
4.1.8. Ringschluß versus Rotation und Lösungsmittel- effekt	78
4.1.9. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsge- schwindigkeit	82
4.2. 2,3-Dihydrofuran	87
4.3. Isobutenylmethylether	93
4.4. Methylpropenylether	95
4.4.1. Cyclobutane als 1:1-Addukte	95
4.4.2. Struktur der acht Cyclobutane	99
4.4.3. Mechanistische Analyse des sterischen Ablaufs	103
4.5. Cycloaddukte mit Vinylsulfiden	111
4.6. Zur Konfiguration der Enolether und Vinyl- sulfide	115
4.7. Dimethylketendimethylacetal	117
4.8. Methylketendimethylacetal	126
4.8.1. Ergebnisse und Strukturermittlung	126
4.8.2. Diskussion des sterischen Ablaufs	130
4.8.3. cis,trans-Isomerisierung der Cycloaddukte <u>42</u>	134
4.8.4. Einige Beobachtungen mit den Cycloaddukten <u>42</u>	137
4.9. Ketenacetale und -dithioacetale	138
5. 1:2-Addukte aus BTE und Vinylethern	143
5.1. Konkurrierende Reaktionswege zu 1:1- und 1:2-Addukten	143
5.2. Spektroskopische Befunde zur Struktur	146

	Seite
5.3.	Röntgenstrukturanalysen zweier 1:2-Addukte 154
5.4.	Mechanismus der Bildung der 1:2-Addukte 163
5.5.	Zum sterischen Ablauf der Bildung der 1:2-Addukte 170
6.	(4+2)-Cycloadditionen des 1,2-Bis(trifluor-methyl)-ethylen-1,2-dicarbonitrils 174
6.1.	Einzelbesprechung mit Strukturbeweisen 174
6.1.1.	Methylierte Butadiene 174
6.1.2.	4-Methyl-1,3-pentadien und 2-Methoxybutadien 181
6.1.3.	Einige cyclische Diene sowie 1,4-Diphenyl-1,3-butadien 184
6.1.4.	Anthracen und Derivate 186
6.2.	Geschwindigkeitsphänomene 191
6.3.	Stereospezifität 196
7.	Reaktion des trans-BTE mit 2-Methoxyfuran 197

EXPERIMENTELLER TEIL

8.	Allgemeine Arbeitsmethoden 202
8.1.	NMR-Analytik der Reaktionsgemische 202
8.2.	Präparative Methodik für die Umsetzungen des BTE 204
9.	Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien 205
9.1.	Lösungsmittel und Hilfsstoffe 205

	Seite
9.2. Elektronenreiche Ethylene und 1,3-Diene	207
10. 1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbo- nitril	209
10.1. Darstellung und Trennung der Isomere	209
10.2. cis,trans-Gleichgewicht des BTE	218
10.3. Photoisomerisierung des BTE	219
11. (2+2)-Cycloadditionen	221
11.1. Methylvinylether	221
11.1.1. Umsetzung mit trans-BTE	221
11.1.2. Umsetzung mit cis-BTE	224
11.1.3. Trennung der Cyclobutane <u>21</u>	226
11.1.4. Isomerisierung der Cyclobutane <u>21</u> mit Lithiumperchlorat in Diethylether	230
11.2. Ethylvinylether	232
11.2.1. Umsetzung mit trans-BTE	232
11.2.2. Umsetzung mit cis-BTE	237
11.2.3. Trennung der Hauptisomeren	238
11.2.4. Stabilität der Cyclobutane <u>22</u> in Ethylvinyl- ether	240
11.3. n-Butylvinylether	240
11.3.1. Umsetzung mit trans-BTE	240
11.3.2. Umsetzung mit cis-BTE	243
11.4. 2,3-Dihydrofuran	243
11.4.1. Umsetzung mit trans-BTE	243
11.4.2. Umsetzung mit cis-BTE	246

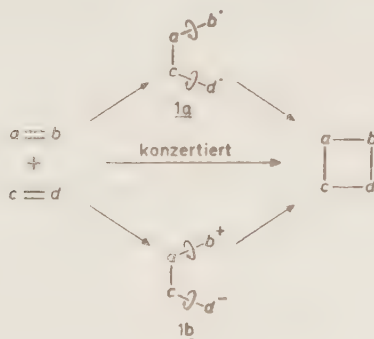
	Seite
11.5. Isobutenylmethylether	248
11.6. Methylpropenylether	250
11.6.1. Quantitative ^{19}F -NMR-Analyse der Cycloaddukte <u>36</u>	250
11.6.2. trans-BTE und trans-Methylpropenylether	252
11.6.3. trans-BTE und cis-Methylpropenylether	256
11.6.4. cis-BTE und trans-Methylpropenylether	257
11.6.5. cis-BTE und cis-Methylpropenylether	259
11.7. Methylvinylsulfid	261
11.7.1. Umsetzung mit trans-BTE	261
11.7.2. Umsetzung mit cis-BTE	262
11.8. Propylvinylsulfid	262
11.9. Dimethylketendimethylacetal	263
11.10. Methylketendimethylacetal	270
11.10.1. Umsetzung mit trans-BTE	270
11.10.2. Umsetzung mit cis-BTE	274
11.10.3. Rückspaltung der Cycloaddukte <u>42</u>	275
11.10.4. Isomerisierung der Cyclobutane <u>42</u>	276
11.11. Ketendiethylacetal	278
11.11.1. Umsetzung mit trans- und cis-BTE	278
11.11.2. Rückspaltung der Cycloaddukte <u>45</u>	280
11.12. Ketendimethylacetal	283
11.13. Ketendiethyldithioacetal	284
11.13.1. Umsetzung mit trans-BTE	284
11.13.2. Umsetzung mit cis-BTE	286

	Seite
12. 1:2-Addukte der Vinylether	288
12.1. Methylvinylether	288
12.1.1. Umsetzung mit trans-BTE	288
12.1.2. Umsetzung mit cis-BTE	292
13. (4+2)-Cycloadditionen	298
14. Reaktion mit 2-Methoxyfuran	316
ZUSAMMENFASSUNG	319
LITERATURVERZEICHNIS	322

1. Einleitung

1.1. Thermische (2+2)-Cycloadditionen

Die Vereinigung zweier Ethylen-Einheiten durch thermische (2+2)-Cycloaddition¹⁾ stellt einen einfachen und direkten Syntheseweg zu Cyclobutanen²⁾ dar. Die Regiochemie hinsichtlich der Substituenten wird vom Reaktionsmechanismus determiniert. Erfolgt die Ringbildung einstufig, so gewährleistet die Retention beim konzertierten Bindungsschluß die Bildung stereospezifischer Produkte. Ein zweistufiger Mechanismus dagegen birgt die Möglichkeit des Verlustes der stereochemischen Einheitlichkeit.

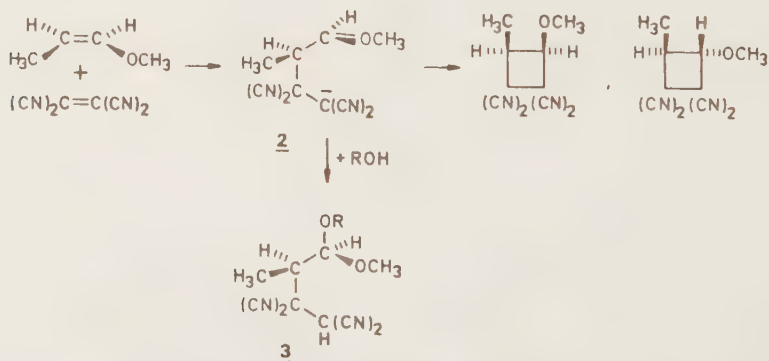


Konzertierte (2+2)-Cycloadditionen sind nach WOODWARD und HOFFMANN³⁾ nur im ($\pi_s + \pi_a$)-Modus bei thermischen Reaktionen zu erwarten. Aber nur Ketene⁴⁾ können anscheinend diesen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand durchlaufen. Die anderen thermischen (2+2)-Cycloadditionen erfolgen über eine Zwischenstufe 1, in welcher die erste neue Bindung bereits geknüpft ist.

Das Auftreten einer Zwischenstufe hat ein Minimum im Energieprofil zur Folge und verkörpert das zentrale Charakteristikum der nicht-konzertierten Reaktion. Abweichende Auffassungen sind in der neueren Literatur zu finden⁵⁾. Phänomenologisch werden zwei Typen von Zwischenstufe 1 unterschieden, nämlich Biradikal und Zwitterion⁶⁾; sie sind als Extreme eines theoretisch vorauszusehenden Kontinuums zu verstehen.

Substituenten, die Radikale stabilisieren, ermöglichen das 1,4-Biradikal. Geringe Solvensabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und starker Verlust der ursprünglichen Konfiguration sind für diese Variante charakteristisch⁷⁾. Ladungsstabilisierende Substituenten hingegen begünstigen die 1,4-zwitterionische Struktur⁸⁾.

Schema 1



WINSTEIN⁹⁾ postulierte das Konzept der (2+2)-Cycloaddition durch Verknüpfung eines elektronen-armen mit einem elektronen-reichen Ethylen; WILLIAMS, WILEY und MCKUSICK¹⁰⁾ zeigten als erste die Realisierbarkeit des Prinzips. Aus Tetracyanethylen (TCNE) und

Vinylether erhielten sie bei Raumtemperatur in schneller Reaktion und guten Ausbeuten die entsprechenden Donor/Akzeptor-substituierten Cyclobutane.

Mit einem Arsenal von mechanistischen Kriterien demonstrierten HUISGEN et al.^{6,8)} das Auftreten des 1,4-Zwitterions 2 (Schema 1).

Einige Argumente für das skizzierte Reaktionsschema 1 seien genannt:

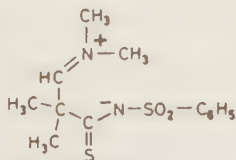
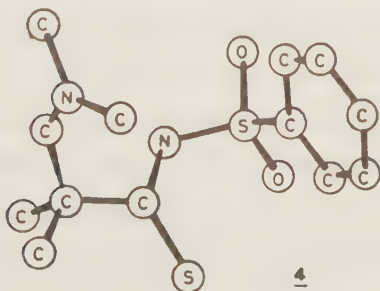
-Stereounspezifische Cycloaddition von E- und Z-Donor-Komponenten an TCNE^{11,12)}.

-Starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität der Lösungsmittel; die Bildung des Intermediats ist der geschwindigkeits-bestimmende Schritt¹³⁾.

-Reaktionsbeschleunigung durch erhöhte Donoreigenschaft¹⁴⁾.

-Regiospezifität der Cycloaddition. Die Kombination von terminal Donor-substituierten mit terminal Akzeptor-substituierten Ethylenen führt zu vicinal Donor-/Akzeptor-substituierten Cyclobutanen^{15,16)}.

-Abfangreaktion des Zwitterions mit Alkoholen zu Acetalen¹⁷⁾, sowie 1,4-dipolare Cycloaddition des Zwitterions mit Elektrophilen wie Acetonitril oder Carbonylverbindungen¹⁸⁾.



-Schließlich ermöglicht eine hinreichende Donor-/Akzeptor-Stabilisierung den spektroskopischen Nachweis des Zwitterions selbst^{19,20)}, allerdings nicht als Zwischenstufe auf dem Weg zu Cyclobutanen. Auch Röntgenstrukturanalysen von stabilen Zwitterionen wie 4 liegen vor²¹⁾.

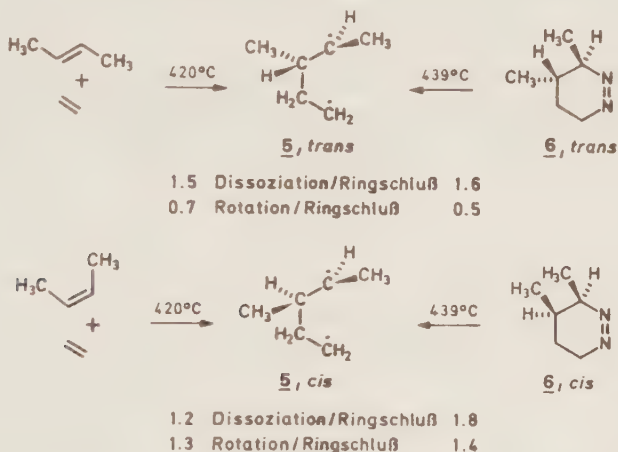
1.2. Stereochemie der (2+2)-Cycloaddition

Stereospezifität ist ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung zwischen ein- und mehrstufigen Mechanismen. Die Verletzung der Konfigurationserhaltung bei der Produktbildung belegt die Mehrstufigkeit. Dagegen ist die Retention notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für die konzertierte Cycloaddition. Erfolgt nämlich die Cyclisierung der Zwischenstufe viel schneller als die Rotation, dann erscheint die Reaktion stereospezifisch. Nur wenn Rotation und Cycloaddition miteinander konkurrieren, ist eine Durchbrechung der Stereospezifität zu erwarten. Im Rahmen des Reaktionswegs mit zwitterionischer Zwischenstufe wurde diese Durchbrechung der Retention zweifelsfrei nur beim Donor-Olefin gefunden^{11,12)}.

Eine kurze Betrachtung sei dem biradikalischen Extrem der Tetramethylen-Spezies gewidmet. Was kann man über die relative Neigung dieser Spezies zu Cyclisierung, Rotation und Dissoziation aussagen?

Das 1,2-Dimethyltetramethylen 5 tritt in trans- und cis-Form sowohl bei der thermischen Cycloaddition von Ethylen mit trans- und cis-2-Buten²²⁾ als auch bei der Thermolyse der trans,cis-isomeren Tetrahydropyridazine 6²³⁾ auf. Die Analyse der Dimethylcyclobutane und der Alkene ergab Verhältnisse von Dissozia-

tion zu Ringschluß bzw. von Rotation zu Ringschluß, die für die beiden Wege übereinstimmen; damit gewinnt das Auftreten der gleichen Zwischenstufen 5,trans und 5,cis bei Addition und N_2 -Eliminierung an Wahrscheinlichkeit.



Wie hängt die Rotationsgeschwindigkeit vom Substitutionsmuster des Tetramethylens ab? Wieder ist nur die Relativaussage, verglichen mit Dissoziation oder Ringschluß, möglich (Tab. 1). BARTLETT et al.²⁵⁾ erhielten aus Tetrafluorethylen mit cis- und trans-Dideuterioethylen bei 150°C gleiche Gemische von cis- und trans-Dideuterio-tetrafluorcyclobutanen im annähernden 1:1-Verhältnis. Hier wird also auf der Tetramethylenstufe das Rotationsgleichgewicht eingestellt; $k_{\text{rot}}/k_{\text{cycl}}$ ist groß. Für die Thermolyse des Tetrahydropyridazins, in den Positionen 3 und 4 cis- oder trans-dideuterio-substituiert, fanden DERVAN und SANTILLI²⁴⁾ $k_{\text{rot}}/k_{\text{cycl}} = 12$. Substitution des Terminus durch eine Methylgruppe führt zu Werten für $k_{\text{rot}}/k_{\text{cycl}}$, die um 1 schwanken^{23,28)}; eine zweite Methylgruppe in Position 2 sorgt dabei

für das Auftreten von Diastereomeren. Bei den beiden Tetramethylenen mit tertiären Termini wurde eine Rotation gar nicht nachgewiesen, d.h. die Cyclisierung vollzog sich stereospezifisch; die Zahlenwerte der Tab. 1 beziehen sich auf die analytischen Grenzen.

Tab. 1. Einfluß der Substitution auf die relativen Geschwindigkeiten von Rotation, Dissoziation und Ringschluß von Tetramethylen-Biradikalen

System	Temp.°C	k_{rot}/k_{cycl}	k_{rot}/k_{diss}	Lit.
	439	12	5.5	24
	439	1.4	0.79	23
	"	0.5	0.33	23
	175	4.3	1.4	25
	"	2.0	0.45	25
	148	< 0.02		26
	401	< 0.05		27

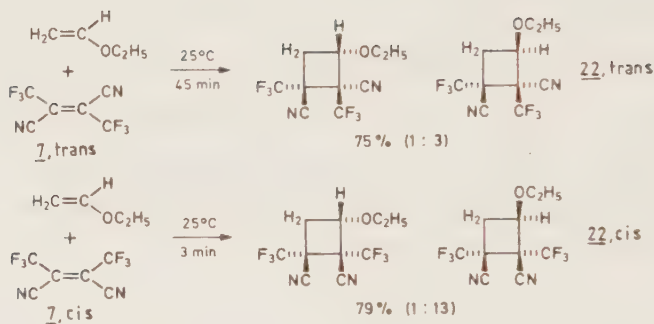
Betrachtet man die Cyclisierungsgeschwindigkeit der Tetramethylene der Tab. 1 als konstant, dann würden die Rotationsraten auf dem Wege vom primären bis zum tertiären Terminus um > 600 abnehmen. Wie die absoluten Geschwindigkeiten von der Substitution abhängen, ist vielleicht weniger bedeutsam als die Quotienten der Tab. 1. Man entnimmt, daß eine Verletzung der Stereospezifität bei der (2+2)-Cycloaddition um so größer sein wird, je geringer substituiert der Terminus ist.

Weitere Daten fügen sich bestätigend in diesen Rahmen^{29,30)}, wenngleich Unterschiede in Temperatur und Phase (flüssig oder Gas) auftreten. Einige Daten der Tab. 1 beziehen sich allerdings auf die Gasreaktion im Bereich von 401-439°C.

Für die mit der Substitution abnehmende Rotationsneigung der Tetramethylene werden nicht nur Unterschiede der Rotationsenthalpie verantwortlich gemacht. Auch der Frequenzfaktor des Methylenrotors soll bei Einführung einer Methylgruppe um eine Größenordnung geringer werden²⁹⁾.

Systeme mit E- bzw. Z-substituierten Akzeptor-Ethylenen scheinen in der Regel stereospezifisch zu reagieren. Die Cycloadditionen von Malein- und Fumarsäuredinitril mit Tetramethoxyethylen^{31,15)} zeigten keinen Konfigurationsverlust. Besonderer Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit meiner Arbeit bedürfen die Reaktionen des 1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitrils (fortan BTE)³²⁾ mit Vinylether (Schema 2), die vielfach als Paradebeispiele für stereospezifische (2+2)-Cycloadditionen über Zwitterionen zitiert werden^{19,33)}.

Schema 2



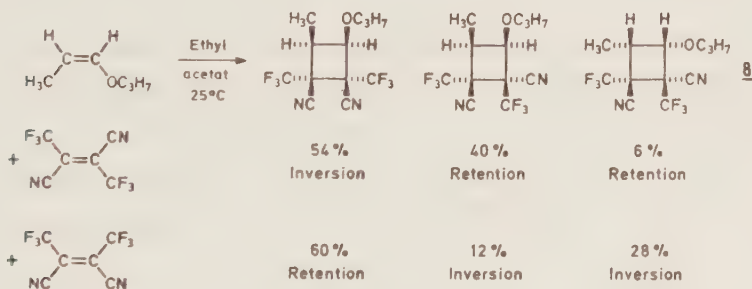
PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS³²⁾ fanden die Cycloaddition von 7 an Ethylvinylether oder tert-Butylvinylsulfid stereospezifisch. Die Cyclobutane enthalten drei Chiralitätszentren, was vier racemische Diastereomere ermöglicht. Aus Ethylvinylether wurden mit 7, trans und 7, cis unterschiedliche Adduktpaare erhalten, die mit ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert wurden. Während die CF₃-Signale der trans-Addukte als Singulett erscheinen, gehen aus der Kopplung der CF₃-Gruppen in den cis-Addukten Quartetts hervor. Für eine strukturelle Zuordnung innerhalb der Paare gab es keine Basis.

Entsprechend vereinigte sich tert-Butylvinylsulfid mit trans- und cis-BTE unter Retention zu Adduktpaaren im Verhältnis 1 : 4.8 bzw. 1 : 7.2.

Eine Durchbrechung der Stereospezifität wurde von den amerikanischen Autoren³²⁾ lediglich bei den Umsetzungen von 7 mit cis-Propenylpropylether (Schema 3) beobachtet. Mit vier Chiralitäts-

zentren und acht racemischen Cyclobutanen ist die Komplexität hier am höchsten. trans-Propenylpropylether trat mit trans- und cis-BTE stereospezifisch zu Adduktpaaren zusammen. Für die Reaktionen des cis-Propenylpropylethers (Ethylacetat, 25°C) zeigt das folgende Schema nur an der Akzeptor-Doppelbindung Inversion, während die cis-Konfiguration der Donor-Doppelbindung in den Cyclobutanen erhalten bleibt; dies erscheint wenig sinnvoll, zumal die Autoren Unsicherheit in der Zuordnung einräumen.

Schema 3



In Acetonitril waren die Cycloadditionen rascher und die Solvensabhängigkeit der Diastereomeren-Verhältnisse ließ PROSKOW et al. verminderte Rotation durch Solvatisierung der ionischen Termini in polaren Solvenzien vermuten. So sehr diese Studie von 1966 Bewunderung verdient, muß doch die Unsicherheit der Konfigurationszuordnung betont werden. Hochauflösende NMR-Spektroskopie gab es damals noch nicht.

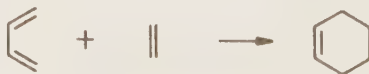
BTE reagierte mit Dimethylketendimethylacetal³⁴⁾ und mit Tetramethoxyethylen³¹⁾ stereospezifisch.

Wie erklärt man die Überwiegende Retention? Starke elektrostatische Fixierung der Termini durch Coulomb-Anziehung und zusätzliche Ladungsübertragungs-Wechselwirkung wären ein mögliches Modell¹⁹⁾. Man gewinnt dennoch nicht den Eindruck, daß das vorliegende Material widerspruchsfrei deutbar ist.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche sollen Erkenntnisse über die Akzeptor-Stereochemie bei der zwitterionischen (2+2)-Cycloaddition erbringen. Die Untersuchungen von PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS³²⁾ versprochen für BTE sowohl eine hinreichende Reaktivität als auch in der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie eine wertvolle Analysenmethode zur stereochemischen Unterscheidung der Cyclobutane. BTE erschien um so mehr als stereochemische Sonde geeignet, als andere Akzeptoren wie Maleindinitril nur geringe Reaktivität zeigten³¹⁾ oder wie 2,3-Dicyan-fumarsäuredimethylester gar keine Cyclobutane lieferten³⁴⁾.

1.3. Thermische (4+2)-Cycloadditionen

Die (4+2)-Cycloaddition¹⁾ eines konjugierten Diens mit einem Dienophil, besser bekannt als DIELS-ALDER-Reaktion^{35,36)}, ist wohl die bedeutendste Synthese sechsgliedriger Ringe.



Die Konfigurationserhaltung am Dien und Dienophil macht die DIELS-ALDER-Reaktion zum Prototyp einer konzertierten thermisch erlaubten Cycloaddition. Die Orbitalsymmetrie-Korrelation nach

WOODWARD und HOFFMANN³⁾ erklärt den cis-stereospezifischen Verlauf durch einen im Grundzustand symmetrie-erlaubten, dem Schema ($\pi_s^4 + \pi_s^2$) folgenden, einstufigen Bindungsschluß der Reaktanten. Zum gleichen Ergebnis führt die Methode von EVANS, ZIMMERMANN und DEWAR³⁷⁾, wonach ein Pericyclus mit $(4n + 2)$ - π -Elektronen einen aromatischen Übergangszustand des HÜCKEL-Typs darstellt.

Doch erst die MO-Störungstheorie (PMO) führte zum Verständnis von Regiochemie sowie Reaktivität in der DIELS-ALDER-Reaktion. FUKUI³⁸⁾ betonte als erster die Schlüsselrolle der HOMO-LUMO-Wechselwirkung für die Reaktionsweise von Molekülen. Sein Grenzorbital-Modell ermöglichte ein tieferes Verständnis von Regio-selektivität und Reaktivität^{38,39,40,41)}. Scheinbare Diskrepanzen lösten sich häufig durch Einbeziehung sekundärer Orbitalwechselwirkungen^{3,39)}; hier ist vor allem die endo-Selektivität (ALDER-Regel) zu nennen. Die PMO-Deutung der Reaktivität schließlich erbrachte zugleich eine Einteilung der DIELS-ALDER-Reaktion in drei Klassen.

Gemäß Störungsterm zweiter Ordnung ist die Wechselwirkungsenergie invers proportional zum HOMO/LUMO-Energieabstand. Auf SUSTMANN⁴²⁾ geht die Klassifizierung der Abb. 1 zurück, wobei die Typen I und III dank größerer attraktiver Wechselwirkung im Übergangszustand rascher reagieren als Typ II.

Stereospezifität ist bei der DIELS-ALDER-Reaktion die Regel, doch sind Ausnahmen^{36a)} bekannt. Solche treten beim Typ II auf, wenn Substituenten eine biradikalische Zwischenstufe stabilisieren und sterische Hinderung den konzertierten Reaktionsweg

erschwert; ein gutes Beispiel bieten die Umsetzungen des Hexachlorcyclopentadiens mit cis- und trans-1,2-disubstituierten Ethylenen⁴³⁾.

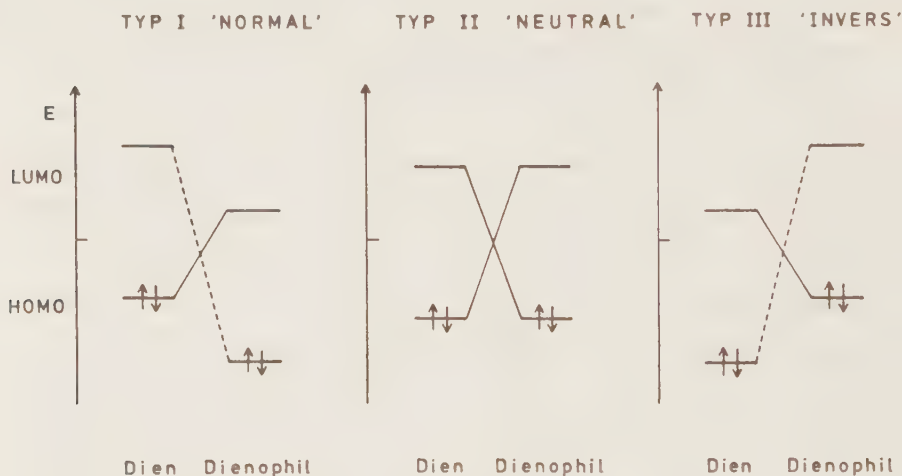
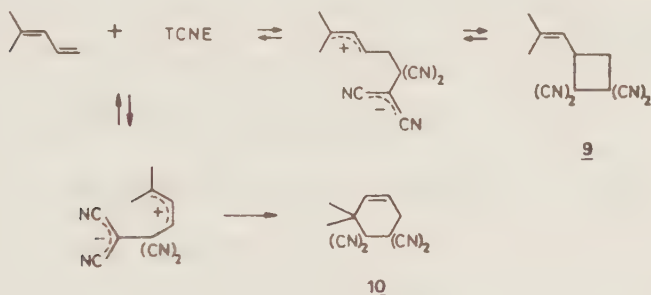


Abb. 1. Klassifizierung der DIELS-ALDER-Reaktion nach den HOMO/LUMO-Energieabständen zwischen Reaktionspartnern. Dominante Wechselwirkungen sind durch ausgezogene, untergeordnete als gestrichelte Linien wiedergegeben.

Sofern der Ringschluß in zwei Schritten erfolgt, kann die Zwischenstufe auch den Ringschluß zum Cyclobutan anstelle des sechsgliedrigen Ringes eingehen. So fand STEWART⁴⁴⁾ bei der Reaktion des 4-Methyl-1,3-pentadiens mit TCNE sowohl das (4+2)-Addukt 10 als auch das Cyclobutan 9. Hier stoßen wir auf ein anderes Extrem. Im Rahmen des Typ I ist der Abstand HOMO(Dien)-LUMO(Dienophil) so groß geworden, daß die Wechselwirkung ver-

nachlässigbar klein ist. Ein einseitiger Elektronenübergang, d.h. die Bildung eines Zwitterions ist die Folge.



Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit machte die zwitterionische Zwischenstufe in obigem Schema wahrscheinlich. Über analoge Beobachtungen im System TCNE/1,1-Dicyclopropyl-1,3-butadien wurde berichtet⁴⁵⁾, wobei ein Abfangen des Zwitterions mit p-Thiokresol gelang. Warum konkurriert die Bildung des gespannten viergliedrigen mit der des sechsgliedrigen Ringes? Sterische Hinderung durch terminale Z-Substitution macht die s-cis-Konformation des Diens ungünstig; das Zwitterion aus dem bevorzugten s-trans-konfigurierten Dien kann nur den viergliedrigen Ring schließen.

Auch bei den Cycloadditionen des BTE mit elektronen-reichen Dienen gibt es einen extremen HOMO/LUMO-Energieunterschied; die Möglichkeit eines zweistufigen Prozesses über ein Zwitterion tritt auf. BTE bietet sich daher auch für die (4+2)-Cycloaddition als stereochemische Sonde an. Der elektronen-ziehende Charakter der Substituenten läßt zudem gute dienophile Reaktivität vom Typ I erwarten. Bisher wurde nur die DIELS-ALDER-Reak-

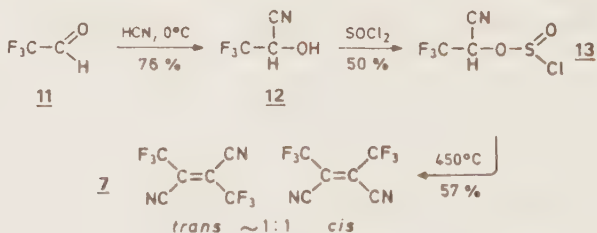
tion des BTE mit 1,3-Cyclohexadien beschrieben³²⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, erste Einblicke in Reaktivität und Stereochemie der (4+2)-Reaktionen des BTE mit elektronen-reichen Dienen zu gewinnen.

2. 1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril

2.1. Synthese und Trennung der cis-trans-Isomeren

In den Laboratorien der E.I. DU PONT DE NEMOURS wurde nicht nur das sehr aktive Dienophil TCNE entdeckt^{46a)}, vielmehr wurde dort eine ganze Reihe von Polycyanoolefinen^{16,46b)} erschlossen, darunter auch das BTE. Dessen Synthese nach PROSKOW et al.³²⁾ geht von Trifluoracetaldehyd aus. Ich folgte diesem Syntheseweg; das Formelschema zeigt die von mir erzielten Ausbeuten.

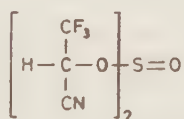


Der Aldehyd bzw. sein Hydrat sind kommerziell sehr teuer erhältlich. Als Ausgangsmaterial wählte ich daher Trifluoressigsäure, die mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) ohne vorherige Neutralisation reduziert wurde⁴⁷⁾. Das Aldehydhydrat entstand nach Zutropfen einer etherischen LAH-Suspension zur Säure durch anschließende Hydrolyse. Aus 4.2 mol Trifluoressigsäure fiel das Aldehydhydrat zu 83 % an; es war von Vorteil, die Temperatur

bei -78° bis -50° zu halten. Die Reduktion mit Natriumborarat gibt eine geringere Ausbeute^{47d)}.

PROSKOW et. al.³²⁾ setzten den Aldehyd 11 mit Diphosphorpentoxid frei und brachten ihn mit Blausäure in Ether in Gegenwart von Pyridin zur Reaktion. Ich folgte dem Vorgehen von BURSTEIN und RINGOLD⁴⁸⁾ und ließ das Aldehydhydrat mit Kaliumcyanid in stark schwefelsaurer Lösung bei -5°C reagieren; die Ausbeute an Cyanhydrin 12 betrug 76 %.

Die launischste Stufe ist dessen Überführung in das Chlorosulfit 13, das von den amerikanischen Autoren zu 76 % erzielt wurde³²⁾. Bei der Nacharbeitung erwies sich die Ausbeute als schwankend und stark von der Qualität des Thionylchlorids abhängig. Zumeist gelangte ich zu 50 % 13, einmal zu 70 %.



14

Ursache der Schwierigkeiten ist vermutlich die Labilität des Materials, das der thermischen Beanspruchung beim Fraktionieren nicht standhält. An den bekannten Zerfall der Chlorosulfite zu den Chloriden sei erinnert. Andererseits werden aus Alkoholen mit Thionylchlorid nicht allein Chlorosulfite, sondern auch Dialkylsulfite gebildet, aus welchen in langsamer Reaktion erneut Chlorosulfit entsteht⁴⁹⁾. PROSKOW⁵⁰⁾ identifizierte den Schwefligsäureester 14 in Destillationsrückständen von 13. Ich

gewann durch erneutes Umsetzen solcher Rückstände mit Thionylchlorid weiteres 13.

Unklar ist die Rolle des ungelösten Ammoniumchlorids bei dieser Reaktion; allerdings erhielt ich ohne diesen Zusatz überhaupt kein 13.

In der letzten Stufe, der Überführung von 13 in 7, bieten PROSKOW et. al.³²⁾ ein Meisterstück an Einfallsreichtum. In siedendem Schwefel kommt es unter HCl- und SO₂-Eliminierung zu einer formalen Carben-Dimerisierung, wobei trans- und cis-BTE im Verhältnis 1:1 entstehen; die Reaktion ist unverstanden. Die Reinausbeute von 62 % fand ich reproduzierbar; sie ist für eine solche Reaktion bemerkenswert. Im größeren 0.5 mol-Maßstab erhielt ich 57 %.

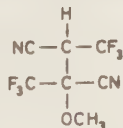
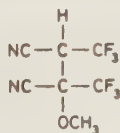
Die Trennung von trans- und cis-7 nahmen die amerikanischen Autoren gaschromatographisch an "silicone fluid" (analytisch) und DC 703 (präparativ) auf Kieselgur vor. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich in DOW CORNING's Diffusionspumpenölen⁵¹⁾ 704 (Tetramethyl-tetraphenyl-trisiloxan) und 705 (Pentaphenyl-trimethyl-trisiloxan) geeignete Stationärphasen für die präparative bzw. analytische Gaschromatographie. In einem präparativen Durchgang erhielt ich an einer 2 m langen Säule trans-BTE in >99.9-proz. und cis-BTE in >99-proz. Reinheit. Eine besondere Fallenform und optimierte Kühlbedingungen erlaubten das Sammeln der sehr flüchtigen Isomere bei nur mäßigen Verlusten.

Die hellgelbe EDA-Komplex-Farbe benzolischer Lösungen des BTE

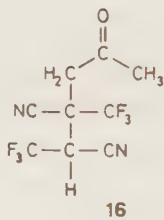
gab Anlaß zu der Vermutung, daß den Phenylgruppen eine besondere Bedeutung bei der Trennung zukommen könnte. Tatsächlich gelang die Trennung auch an den stärker polaren phenyl-substituierten Polysiloxanen DC 710 und OV 17. Auch das DC 703, von PROSKOW et. al.⁵⁰⁾ verwendet und nicht mehr erhältlich, war ein phenyl-substituiertes Polysiloxan. Die EDA-Wechselwirkung gelangte mit vertauschten Funktionen bereits zur Anwendung⁵²⁾: durch Imprägnierung von Adsorbentien mit Akzeptoren wie Pikrinsäure ließ sich eine erhöhte Trennwirksamkeit bei Aromaten-Mischungen erzielen.

BTE ließ sich ohne Isomerisierung nur in Quarzgefäßen oder säure-gewaschenem Glas aufbewahren. Unbehandeltes oder gar mit Base gereinigtes Glas bewirkte mehr oder minder rasche cis, trans-Umwandlung. Da auch Stahl nicht geeignet war, fertigte ich eine Dosiervorrichtung gänzlich aus Glas.

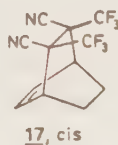
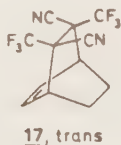
Unter Argon aufbewahrt, blieben cis- und trans-BTE in Benzol, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan nach Tagen bei Raumtemperatur im Dunkeln unverändert. Auch in flüssigem Schwefeldioxid sowie in Schwefelkohlenstoff ist BTE stabil. Dagegen konnte die Isomerisierung des mit hellgelber Farbe in Acetonitril gelösten BTE nicht verhindert werden. Isomerisierung trat auch in Nitromethan ein. In Methanol und Ethanol reagierte BTE rasch schon bei 0°C zu einer nicht identifizierten Produktvielfalt. Erythro- und threo-15 sollen



in Methanol gebildet werden³²⁾.



Auch mit Aceton reagierte BTE langsam; daneben fand ich Isomerisierung. Quartett-Aufspaltung der CF_3 -Gruppen und zusätzliche F-H-Kopplung der 1- F_3 im ^{19}F -NMR-Spektrum lassen 16 als Additionsprodukt vermuten.



Die Konfiguration der BTE-Isomere wurde von PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS³²⁾ aus dem IR-Spektrum erschlossen und über die DIELS-ALDER-Addukte mit 1,3-Cyclohexadien gesichert. Nur das Cycloaddukt 17,trans des trans-BTE zeigte nicht äquivalente Trifluormethylgruppen im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Ein weiterer direkter Beleg der Konfiguration liegt jetzt in den ^{13}C -Satelliten der ^{19}F -NMR-Signale von cis- und trans-BTE vor. Im ^{19}F -NMR-Spektrum des trans-BTE traten bei Verstärkung zwei weitere Singulets auf (Abb. 2). Die durch $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -Kopplung bedingte Aufspaltung stimmt mit dem im ^{13}C -NMR-Spektrum (Kap. 10.1) gemessenen Wert $^1J_{\text{CF}} = 280 \text{ Hz}$ überein. Im Falle der cis-

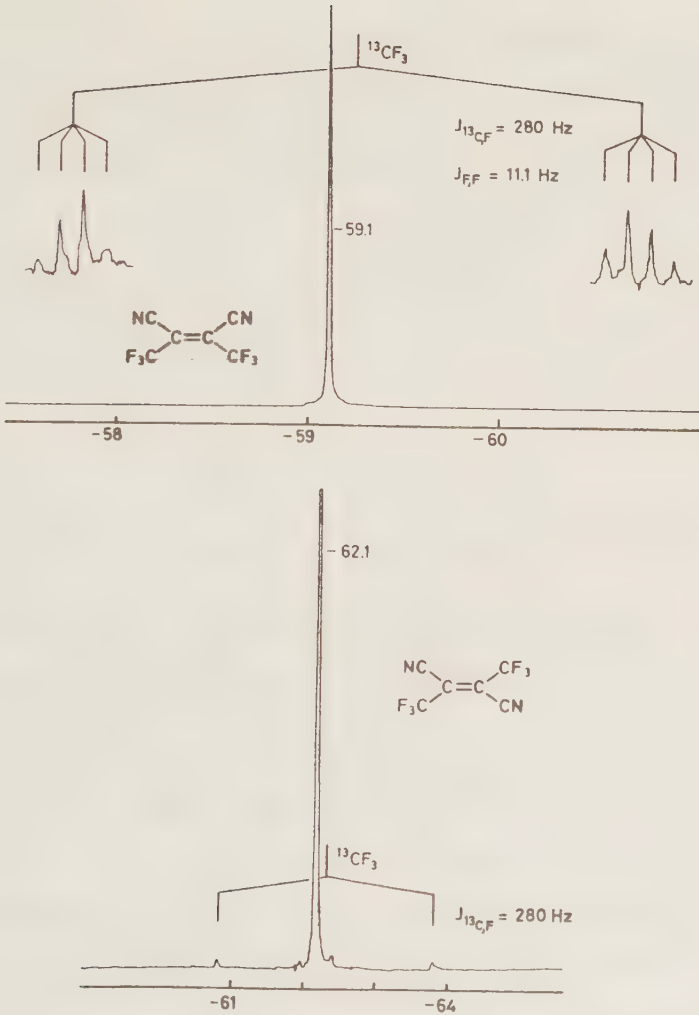


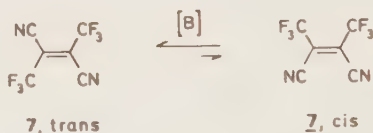
Abb. 2. ^{13}C -Satelliten im ^{19}F -NMR-Spektrum des cis- und trans-BTE bei 94.1 Hz

BTE beobachtete man eine zusätzliche Quartett-Aufspaltung (Abb. 2). Diese rührt von einer Fluor/Fluor-Kopplung durch den

Raum zwischen den nicht äquivalenten $^{12}\text{CF}_3$ - und $^{13}\text{CF}_3$ -Gruppen her; $J_{\text{FF}} = 11.1 \text{ Hz}$ liegt im erwarteten Bereich. Die Quartett-Aufspaltung als Konfigurationskriterium cis-ständiger Trifluormethylgruppen wird im Kap. 3.1 behandelt.

2.2. cis,trans-Gleichgewicht

Das Gleichgewicht zwischen cis- und trans-BTE liegt weitgehend auf der Seite des trans-BTE und wird durch LEWIS-Basen leicht eingestellt.



PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS³²⁾ berichteten, daß das Gleichgewicht, mit Triethylamin oder Triethylammonium-fluorid eingestellt, >95 % trans-BTE enthielt. Basenkatalysierte Gleichgewichte von elektronen-armen Ethylenen sind lange bekannt; die Katalyse beruht vermutlich auf einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus⁵³⁾.

Tab. 2. ^{19}F -NMR-Analyse des cis/trans-BTE-Gleichgewichts bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Katalysator (Spur)	Gleichgewicht (%)		ΔG (kcal/mol)
		trans-BTE	cis-BTE	
Acetonitril	ohne	93.4	6.6	1.6
Methylenchlorid	Triethylamin	95.1	4.9	1.8
Cyclohexan	Triethylamin	96.8	3.2	2.0

Aus den ^{19}F -NMR-Integralen bestimmte ich die Gleichgewichtslage, ausgehend von trans- und cis-BTE in verschiedenen Lösungsmitteln. Eine Abhängigkeit vom Katalysator - auch KF/18-Krone-6 wurde verwendet - war nicht feststellbar. Mit Spuren an Katalysator traten keine Nebenprodukte auf; mit größeren Mengen setzte Polymerisation ein. In Acetonitril bedarf die Isomerisierung keines Katalysators; die Werte von PROSKOW et. al.³²⁾ (98.7 : 1.3 bei 74°C) unterscheiden sich von meinem Meßergebnis (93.4 : 6.6). Mangelnde Empfindlichkeit der damaligen NMR-Technik war wohl die Ursache.

Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität nimmt die Vorrangstellung des trans-BTE etwas ab. Dies ist aufgrund des Dipolmoments des cis-BTE zu erwarten. Mit MNDO⁵⁴⁾ errechnet man $\mu = 0.3 \text{ D}$ gegenüber Null bei trans-BTE. Die lösungsmittel-bedingten Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität sind gering. Zwischen Acetonitril und Cyclohexan beträgt die Differenz in den freien Bildungsenthalpien ΔG nur 0.4 kcal/mol. Bezüglich der Lage des Gleichgewichtes schließen sich trans- und cis-BTE mit dem Vorzug der E-Form anderen akzeptor-substituierten Olefinen an: Fumarsäuredinitril⁵⁵⁾ (76 %), Fumarsäuredimethyl-ester⁵⁶⁾ (98 %), β -Nitrostyrol⁵⁷⁾ (99.92 %). Das interessante Phänomen des Z-Vorzuges bei 1,2-Difluorethylen⁵⁸⁾ findet also in BTE keine Parallele.

Einen weiteren Grund für den geringen cis-BTE-Anteil im Gleichgewicht bietet wohl die van der WAALS-Abstoßung der beiden Trifluormethyl-Gruppen. Die MNDO-Rechnung der Strukturparameter für Abb. 3 verdanke ich H. BOCK und R. DAMMEL, sie veranschaulicht

die Überlappung der van der WAALS-Radien.

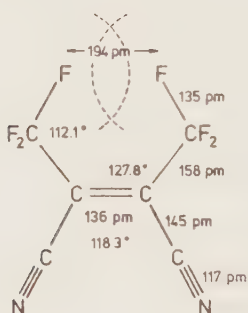


Abb. 3. MNDO⁵⁴⁾-Geometrie des cis-BTE

2.3. Photoisomerisierung

Aus trans-1,2-disubstituierten Ethylenen lassen sich mittels Photoisomerisierung cis/trans-Gemische, häufig mit der cis-Verbindung als Hauptkomponente, gewinnen. Sowohl die direkte Anregung als auch die Triplett-Energieübertragung können dafür genutzt werden^{59,60)}. Die vertikale Anregung ethylenischer Isomeren führt zu rotationsfähigen Singulettts, die in ein gemeinsames Intermediat geringerer potentieller Energie übergehen. Bei der Rückkehr in den Grundzustand kann daraus die cis- oder trans-Konfiguration entstehen. Der Versuch, trans-BTE durch direkte Anregung zu photoisomerisieren, war jedoch erfolglos; bei Bestrahlung in Pentan im Quarz-Reaktor mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe wurde lediglich Polymerisation festgestellt.

Versuche zur Photoisomerisierung unter den Bedingungen der Triplett-Anregung wurden mit trans-BTE in Gegenwart der Sen-

sibilisatoren der Tab. 3 durchgeführt. Die Absorptionen dieser Sensibilisatoren sind allesamt längerwellig als die des BTE, eine Resonanz-Übertragung von Singulett-Anregung ist damit ausgeschlossen. Hier fand Isomerisierung ohne Polymerisation statt; eine zeitlich konstante Isomerenzusammensetzung zeigte den photostationären Zustand an. Eine Abhängigkeit der photostationären Zusammensetzung von der Triplett-Energie kann aus den Daten der Tab. 3 entnommen werden.

Tab. 3. Photoisomerisierung von 0.20 M trans-BTE in Pentan mit verschiedenen Triplett-Sensibilisatoren

Sensibilisator (0.05 M)	Triplett-Energie ⁶¹⁾	Photostationär (%)	
	E_T (kcal/mol)	cis-BTE	trans-BTE
Diacetyl	56	32	68
Naphthalin	61	33	67
Anthrachinon ^a	62	36	64
Brenztraubensäure ^{b,c}	66	43	57
Benzophenon	69	44	56
(in Benzol)		49	51
Xanthon ^b	74	46	54

^a Gesättigte Lösung; ^b Benzol als Solvens; ^c teilweise Polymerisation

Welche Aussagen lassen sich ableiten? Zunächst erscheint die Schlußfolgerung naheliegend, der gewählte Triplett-Energiebereich erreiche nicht die notwendige Höhe, um eine E_T -unabhängige Zusammensetzung zu ermöglichen. Doch ist Vorsicht geboten, da auch cis,trans-Systeme bekannt sind, die keinen

E_T -unabhängigen Bereich aufweisen⁶²⁾.

Eine zweite Aussage entnimmt man der Richtung der Abhängigkeit: mit wachsender Energie E_T nimmt der cis-Gehalt zu und erreicht zuletzt ein cis/trans-Verhältnis von nahezu 1:1. Offenbar ist die Anregung von trans-BTE zunächst weniger effektiv, so daß mehr cis- als trans-BTE photoisomerisiert wird. Eine mögliche Deutung dieses Befundes wäre, daß die Anregungsenergie des trans-BTE höher ist als die des cis-BTE. Das geringfügig kurzwelligere UV-Absorptionsmaximum des trans-Isomeren scheint dies zu bestätigen. HAMMOND et. al.⁶²⁾ zogen analoge Schlüsse im Fall des Maleinsäure- und Fumarsäure-diethylesters; dort ist der Trend umgekehrt, d.h. die Anregung des cis-Isomeren bedarf des höheren Energiebetrags.

Neben Pentan wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet, ein signifikanter Einfluß ist in Tab. 3 nicht feststellbar. Dagegen begünstigte eine höhere BTE/Sensibilisator-Relation das trans-BTE: bei einem Quotienten von 4 bzw. 2 enthielt die Lösung 56 % bzw. 51 % trans-BTE. Diese Abhängigkeit von Substrat- und Sensibilisator-Konzentration überrascht nicht; ihre Ursache ist in reversiblen Energie-Übertragungen sowie Substrat-Selbstdeaktivierung zu finden⁶²⁾.

3. NMR-Spektroskopische Konfigurationszuordnung der Cycloaddukte

3.1. Die ¹⁹F-Kopplung durch den Raum als Kriterium

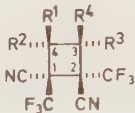
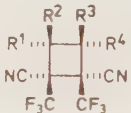
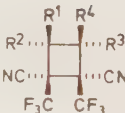
Spin-Kopplungen zwischen Fluor-Atomen über fünf Bindungen sind klein (0 - 2 Hz), wenn die beteiligten Atome räumlich entfernt

stehen; zahlreiche Beispiele⁶³⁾ belegen dies. Genannt sei hier vor allem die Verbindungsklasse der trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylene⁶⁴⁾. Auf LAGANIS und LEMAL geht die Regel⁶⁵⁾ zurück: "F-F Kopplungskonstanten von mehr als etwa 1 Hz zwischen nichtgeminalen CF₃-Gruppen zeigen eine gegenseitige van der WAALS-Überlappung an - je stärker die Überlappung, um so größer die Kopplung." Als augenfällige Gegenpole zum trans-BTE mit $^5J_{FF} = 0$ Hz seien die Kopplungskonstanten des cis-BTE mit $^5J_{FF} = 11.1$ Hz (Abb. 2), die des 2,3-Bis(trifluormethyl)pyridins mit $^5J_{FF} = 12.8$ Hz⁶⁶⁾ und die von trans-Perfluoro(2,3-dimethyl)penta-1,3-dien mit $^5J_{FF} = 11.0$ Hz⁶⁷⁾ genannt. Sind die Fluor-Atome in Kontaktlage fixiert, so kann $^5J_{FF} = 196$ erreicht werden⁶⁸⁾!

Die Ursache ist in dem von PETRAKIS und SEDERHOLM^{66a)} eingeführten Begriff der "Kopplung durch den Raum" zu suchen. Darunter ist, im Gegensatz zur "Kopplung durch die Bindung", eine Übertragung der Spin-Information ohne Beteiligung einer Bindung zu verstehen. Diese Kopplung ist das Ergebnis einer Überlappung der Elektronenwolken.

MALLORY⁶⁹⁾ beschrieb qualitativ die Kopplung, wonach zwei freie Elektronenpaare der räumlich nahen Fluor-Atome wechselwirken, um ein bindendes und antibindendes Orbital zu bilden. Ein zusätzliches Charakteristikum der Kopplung durch den Raum bildet die nur geringfügige Schwankung der J-Werte innerhalb einer Verbindungsklasse (d.h. bei konstanter Geometrie), trotz Unterschieden in δ -Werten und Substituenten⁷⁰⁾.

Tab. 4. Kopplungskonstanten $^5J_{FF}$ der (2+2)-Cycloaddukte des BTE in Hz

Nr.								
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
<u>21</u>	H	H	H	OCH ₃	1.5	s	11.2	11.4
<u>22</u>	H	H	H	OC ₂ H ₅	s	s	11.1	11.4
<u>23</u>	H	H	H	OC ₄ H ₉	s	s	11.0	11.5
<u>33</u>	H	-C ₂ H ₄ O-	H		s	s	-	13.7
<u>34</u>	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	-	s	-	-
<u>36</u>	CH ₃	H	H	OCH ₃	s	s	11.9	m
<u>36</u>	H	CH ₃	H	OCH ₃	1.8	s	11.8	11.0
<u>37</u>	H	H	H	SCH ₃	s	s	-	11.8
<u>38</u>	H	H	H	SC ₃ H ₇	s	s	-	-
<u>39</u>	H	H	H	S-t-Bu ³²⁾	s	s	11	11
<u>40</u>	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	1.6		m	
<u>41</u>	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃ ³¹⁾	s		s	
<u>42</u>	H	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	s	s	11.5	12.2
<u>44</u>	H	H	OCH ₃	OCH ₃	s		12.5	
<u>45</u>	H	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	s		12.5	
<u>46</u>	H	H	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	1.6		14.4	
<u>87</u>	H	H	H	CH=C(Me) ₂	s	s	-	-
<u>89</u>	H	H	OCH ₃	CH=CH ₂	s	s	-	-

SEDERHOLM und NG^{66b)} stellten schon 1964 die Kopplungskonstanten cis-vicinaler CF₃-Gruppen als sicheres Kriterium zur Konfigurations-Zuordnung von Cyclobutanen vor; die Grundlage boten die ersten (2+2)-Cycloaddukte des BTE³²⁾. Die $^5J_{FF}$ -Werte der in vorliegender Arbeit dargestellten Cyclobutane sind in Tab. 4

wiedergegeben. Das Erscheinungsbild für trans-ständige CF_3 -Gruppen ist das von Singulett, eventuell mit Feinstruktur. Erst hohe Auflösung und zuweilen ^1H -Breitbandentkopplung lassen die Quartettstruktur mit ^5J -Werten von 1.5 - 1.8 Hz erkennen, die im erwarteten Bereich liegen. Deutlich größere Kopplungen von 11.0 - 14.4 Hz traten bei den Cyclobutanen mit cis-vicinalen CF_3 -Gruppen auf.

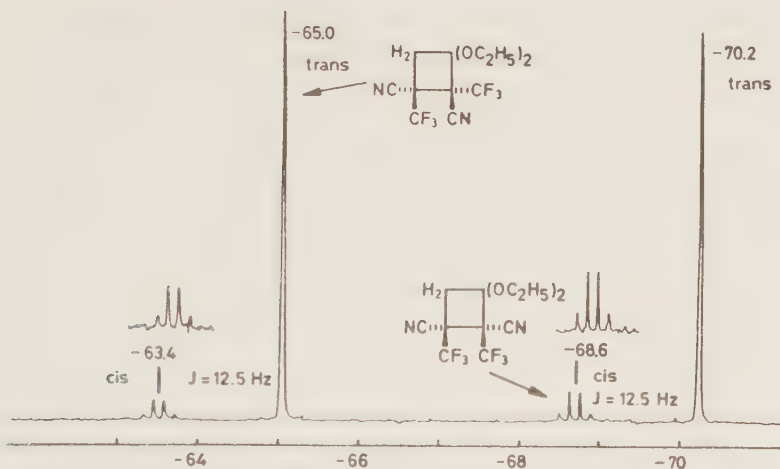


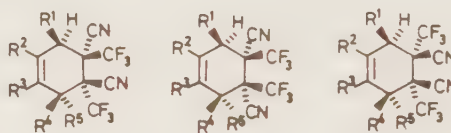
Abb. 4. ^{19}F -NMR-Spektrum von 45,trans und 45,cis bei 94.1 MHz in (D_6) Benzol

Die Kopplungen erlauben eine sichere Unterscheidung der Cyclobutane mit cis-vicinalen CF_3 -Gruppen (hinfort cis-Cyclobutane) von denen mit trans-ständigen CF_3 -Gruppen (hinfort trans-Cyclobutane). Abb. 4 zeigt ein Beispiel.

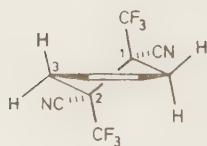
Im Gegensatz zu den Cyclobutanen gestatten die Kopplungskonstanten der (4+2)-Cycloaddukte des BTE keine a priori Aussage über die relative Stellung der vicinalen CF_3 -Gruppen. Aus Tab. 5

ist zunächst keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen.

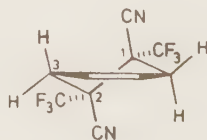
Tab. 5. Kopplungskonstanten $^5J_{FF}$ der (2+4)-Cycloaddukte des BTE in Hz

Nr.								
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵			
<u>82</u>	H	CH ₃	CH ₃	H	H	10.0 ^b	9.8 ^b	
<u>83</u>	H	H	CH ₃	H	H	m	9.0	
<u>88</u>	H	H	OCH ₃	H	H	9.3	9.7	
<u>85</u>	H	H	H	H	CH ₃	10.6		-
<u>85</u>	H	H	H	CH ₃	H	12.6		-
<u>86</u>	H	H	H	CH ₃	CH ₃	12.2		-
<u>84</u>	CH ₃	H	H	CH ₃	H	12.4	10.8 ^a	s
<u>92</u>	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	13.2	-	-
<u>91</u>	-C ₃ H ₆ -	-C ₃ H ₆ -		H		10.4	s	s

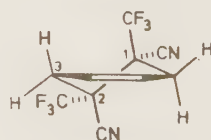
^a Aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum bei -51°C ; ^b Aus den ^{13}C -Satelliten der ^{19}F -NMR-Signale berechnet



diaxial



diäquatorial



äquatorial, axial

trans-Cyclohexen

cis-Cyclohexen

Der Grund ist in zwei möglichen Konformationen des Cyclohexens in trans- und cis-BTE-Cycloaddukt (fortan trans- und cis-Cyclohexene) zu suchen.

Die bevorzugte Konformation in Cyclohexenen ist die Halbsessel-Form. Die Analyse der Molekülmodelle von (4+2)-Cycloaddukten des BTE in der Halbsessel-Form lehrt, daß mit Ausnahme des diaxialen trans-Cyclohexens immer eine teilweise Überlappung der van der WAALS-Radien der CF_3 -Gruppen vorliegt. Sie ist aus Gründen des diedrischen Winkels bei diäquatorialer Stellung etwas stärker als bei axial-äquatorialer. Während bei cis-Cyclohexenen beide Konformere den gleichen Kopplungsbeitrag leisten, wird an trans-Cyclohexenen eine J_{FF} beobachtet, die aus einer Gewichtung des koppelnden (diäquatorialen) und nichtkoppelnden (diaxialen) Konformers herrührt. Grundsätzlich dürfte das diäquatoriale trans-Cyclohexen bevorzugt sein⁷¹⁾, jedoch wird sein Anteil auch durch die zusätzlich vorhandenen Substituenten beeinflusst. VIKTOROWA et al.⁷¹⁾ zeigten, daß bei trans-Cyclohexenen mit CCl_3 -, CF_3 - und NO_2 -Substituenten der Anteil an diaxialen Konformeren 25 - 40 % beträgt.

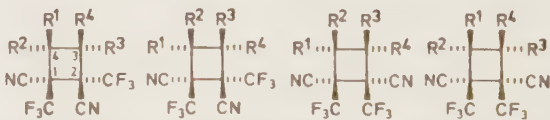
Schließlich seien noch die Ethano-verbrückten DIELS-ALDER-Addukte des BTE erwähnt. Man denke dabei etwa an das Addukt des 9-Methoxyanthracens 96 (vgl. Kap. 6.1). Hier schafft die Brückenkopf-Fixierung eine definierte cis- oder trans-Situation der vicinalen Trifluormethylgruppen und das Kriterium der F,F-Kopplung durch den Raum erlangt erneut Gültigkeit.

Auch bei der F-H-Kopplung wurde ein Mechanismus "über den Raum" in zahlreichen Arbeiten⁷²⁾ postuliert. Voraussetzung ist wieder-

um die räumliche Nähe der beteiligten Atome⁷³⁾. Nur bei hinreichend großen Bindungsabständen - etwa $^5J_{FH}$ ⁷⁴⁾ - wo der Kopplungsbeitrag durch die Bindung vernachlässigbar wird, ist ihre Rolle bestimmend^{72,73)}. Es müssen dabei auch long-range FH-Kopplungen durch planare "M"- oder "Zick-Zack"-Anordnung der Bindungen ausgeschlossen werden^{72,75)}.

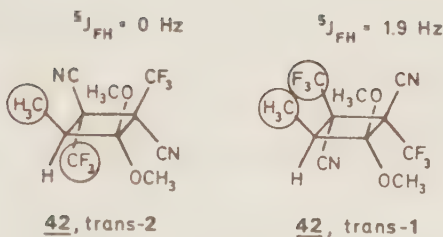
Das Kriterium der $^4J_{FH}$ -Kopplung durch den Raum erwies sich als unzuverlässig. In den 3-Methoxy-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrilen traten unsystematische J-Werte um 1 Hz zutage (vgl. Kap. 11.1). Anders die $^5J_{FH}$ -Kopplungen zwischen CF_3 - und cis-vic- CH_3 -Gruppen (Tab. 6).

Tab. 6. $^5J_{FH}$ -Kopplungen zwischen 1- CF_3 und 4- CH_3 bei (2+2)-Cycloaddukten des BTE in Hz (Kopplungen den ^1H -NMR-Spektren entnommen)

Nr.								
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
<u>34</u>	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	-	2.0; 0	-	-
<u>36</u>	CH ₃	H	H	OCH ₃	-	0	0	-
<u>36</u>	H	CH ₃	H	OCH ₃	0	-	-	0
<u>40</u>	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2.0; 0		1.8; 0	
<u>42</u>	H	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	1.9	-	-

Die für die Zuordnung entscheidende Auskunft liefern die 4-Monomethyl-Verbindungen 42.

Aus dem Fehlen der $^5J_{FH}$ -Kopplung bei 42, trans-2 entnimmt man, daß diese nicht einer trans-vic- CH_3, CF_3 -Beziehung oder einer



cis-1-CH₃/3-CF₃-Beziehung entsteht. Allein die cis-vicinale CH₃/CF₃-Wechselwirkung verursacht die $^5J_{FH}$. Infolgedessen wird bei 4,4-dimethyl-substituierten Cyclobutanen (Abb. 5) nur eine $^5J_{FH}$ -Kopplung beobachtet.

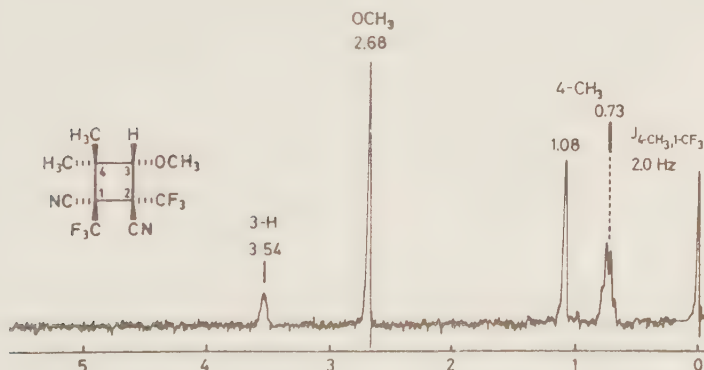


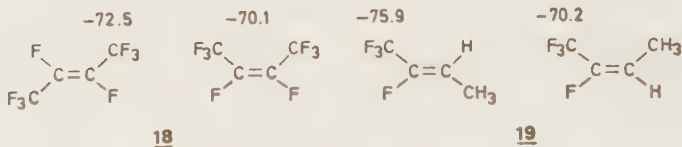
Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum von 34 bei 60 MHz in (D₆)Benzol

Der Mechanismus der $^5J_{FH}$ -Kopplung ist nur insofern wichtig, als er die räumliche Nähe der wechselwirkenden Gruppen betont. Am Molekülmodell ersieht man die Überlappung der van der WAALS-Radien⁷⁶⁾ zwischen CF₃- und cis-vic-CH₃-Gruppe. Hier liegt weder ein "M"^{72,75)}, noch ein Homoallyl-Mechanismus vor. Ein letztes Argument ist in der Größenordnung der Kopplung zu se-

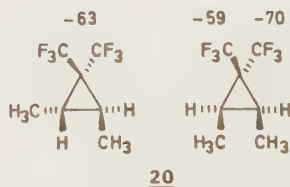
hen. In der trans- bzw. gauche-Konformation von $\text{CH}_3\text{-CX}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$ beträgt $^5J_{\text{FH}}$ 0.16 bzw. 0.97 Hz⁷⁷⁾; die hier gefundenen J-Werte sind größer.

3.2. Die ^{19}F -NMR-Verschiebung als Kriterium

Sterische Effekte im Sinne einer van der WAALS-Abstoßung führen durch Deformation der Elektronenhülle des betreffenden Fluoratoms zu einer paramagnetischen Verschiebung⁷⁸⁾. BTE selbst kann hierzu als Beispiel angeführt werden: cis-BTE erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum um 3 ppm tieffeld-verschoben gegenüber trans-BTE. Der entschirmende van der WAALS-Effekt der cis-vic- CF_3 -Gruppe dürfte der Entschirmung durch die Anisotropie des cis-vic-CN den Rang ablaufen, obwohl die Effekte untrennbar sind.

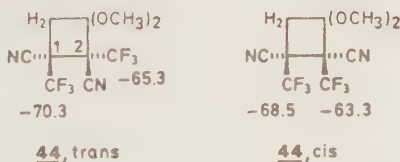


Auch bei anderen cis,trans-Olefinen findet man Entschirmung der zu CF_3 ^{79a)} oder CH_3 ^{79b)} cis-vic- CF_3 -Gruppe, wie 18 und 19 lehren.



Bei den *cis,trans*-CH₃-substituierten Cyclopropanen⁸⁰⁾ 20 findet man Entschirmung der zu Methyl *cis*-vic-CF₃-Gruppe. Schließlich bewirkt 1,3-*cis*-Nachbarschaft zu einer Alkoxy- oder Allylthio-Gruppe in Cyclobutanen^{12,16a)} auch Entschirmung, wenn auch nur um 1 ppm.

Untersucht man die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen der hier aus BTE bereiteten Cyclobutane, so stellt sich heraus, daß die *cis*-Nachbarschaft einer CF₃-Gruppe zu Methyl-, Alkoxy- oder Trifluormethyl-Substituenten signifikant entschirmt. Dabei wirkt die 1,2-*cis*- stärker als die 1,3-*cis*-Beziehung. Eine qualitative Zuordnung wird dadurch möglich und sei an den Verbindungen 44,trans und 44,cis illustriert.



Die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen von 44,trans betragen -70.3 und -65.3 ppm in CH₂Cl₂. Nur zwei *cis*-Beziehungen sind vorhanden, nämlich 1,3-*cis*-OCH₃ für die 1-CF₃ und *cis*-vic-OCH₃ für die 2-CF₃-Gruppe. Damit kommt der 2-CF₃ aufgrund des größeren *cis*-vicinalen Effekts die stärkere Entschirmung zu. Das Isomer 44,cis zeigt mit -63.3 ppm die am stärksten tieffeld-verschobene Resonanz; nur die 2-CF₃-Gruppe von 44,cis wird zweifach *cis*-vicinal durch 1-CF₃ und 3-OCH₃ entschirmt. Die 1-CF₃ (-68.5) unterhält dagegen eine 1,2-*cis*- und eine 1,3-*cis*-Beziehung; sie ist gegenüber 1-CF₃ von 44,trans tieffeld-verschoben, denn letztere verfügt über keinen entschirmenden *cis*-vici-

nen Nachbarn. Der entschirmende Effekt von CF_3 ist geringer als der der Alkoxy-Funktion: 1- CF_3 in 44,cis erscheint gegenüber 2- CF_3 in 44,trans trotz zusätzlicher 1,3-cis-Beziehung hochfeld-verschoben. Vermutlich sind Konformationseffekte, von unterschiedlichen Populationen der Envelope-Formen herrührend, mitbeteiligt. Darüber hinaus sei festgehalten, daß die erwähnten Entschirmungseffekte Summenfunktion aller Substituenten-Wirkungen sind. Die Additivität ist ausreichend, um einfache heuristische Regeln aufzustellen. Natürlich wechselwirkt auch die Nitrilgruppe, jedoch in geringerem Ausmaß als die anderen erwähnten Substituenten. Wichtig ist, daß man den Einfluß trans-ständiger Substituenten vernachlässigen kann.

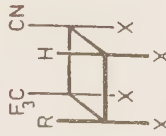
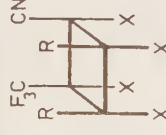
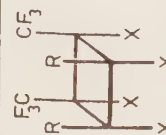
Anhand dieser cis-Entschirmungs-Beiträge zur CF_3 -Verschiebung (fortan cis-Beziehungsanalyse genannt) lassen sich die Konfigurationen der Cyclobutane ohne Zuhilfenahme anderer Kriterien zuordnen (Tab. 7). Dabei gibt die cis-Beziehungsanalyse in einer Isomerenreihe zunächst Auskunft, ob ein cis- oder trans- CF_3 -konfiguriertes Cyclobutan vorliegt. cis-Cyclobutane besitzen immer den größten δ -Wert oder das am stärksten tieffeld-verschobene Paar. Innerhalb der cis- und trans-Isomerenpaare ist die vergleichende Betrachtung der cis-Beziehungen erfolgreich. Lediglich bei 36 werden aufgrund der großen Zahl von Varianten zusätzliche Kriterien notwendig. Eine Ausnahme bietet Verbindund 33, Kap. 4.2, wo die cis-Beziehungsanalyse keine Unterscheidung zwischen den beiden trans-Cyclobutanen gestattet.

Die cis-Beziehungsanalyse wurde gemeinsam mit anderen Konfigurationskriterien entwickelt, wobei Konsistenz erzielt wurde.

Tab. 7. ^{19}F -NMR-Verschiebungen der (2+2)-Cycloaddukte des BTE in CH_2Cl_2 . Kriterien der Zuordnung: A Konformationsanalyse des Gleichgewichts; B Röntgenstrukturanalyse; C Analogie zu O-Alkyl; D van der WAALS-Entschirmung; E stereospezifisch aus cis- und trans-BTE gebildet; F $^5\text{J}_{\text{FF}}$; G $^5\text{J}_{\text{FH}}$

Nr.	^1R	^2R	^3R	^4R	Kriterien			
					$1-\text{CF}_3$	$2-\text{CF}_3$	$1-\text{CF}_3$	$2-\text{CF}_3$
<u>41</u> ^a	OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3	trans	-61.9	cis	E, D
<u>40</u>	CH_3	CH_3	OCH_3	OCH_3	trans	-63.5 -63.7	cis	A, D, F, G
<u>44</u>	H	H	OCH_3	OCH_3	trans	-70.3 -65.3	cis	A, D, F
<u>45</u>	H	H	OC_2H_5	OC_2H_5	trans	-70.2 -65.1	cis	A, D, F
<u>46</u>	H	H	SC_2H_5	SC_2H_5	trans	-69.9 -63.0	cis	A, D, F
<u>21</u>	H	H	H	OCH_3	trans-2	-68.9 -70.3	cis-2	A, B, D, F
<u>22</u>	H	H	H	OC_2H_5	trans-2	-68.8 -70.3	cis-2	D, F

$\text{R}^1 \text{R}^4$	$\text{R}^2 \text{R}^3$	$\text{R}^1 \text{R}^4$	$\text{R}^2 \text{R}^3$

cis-vic-R	cis-vic-R und 1,3-cis-R	cis-vic-R und cis-vic-CF ₃	cis-vic-R, cis-vic-CF ₃ und 1,3-cis-R
			
4-CH ₃ 4-OCH ₃ u. 3-OCH ₃	4-CH ₃ u. 3-OCH ₃ u. 4-CH ₃	4-OCH ₃ 4-CH ₃	4-CH ₃ u. 3-OCH ₃ u. 3-OCH ₃ 4-CH ₃
<u>34,trans</u> -64.5	<u>44,trans</u> -65.3	<u>40,trans</u> -63.5	<u>40,cis</u> -61.1 mc
<u>36,trans,trans-1^a</u> -65.3	<u>42,trans-1^a</u> -65.8	<u>42,trans-2</u> -64.3	<u>42,cis-1^a</u> -61.5
<u>21,trans-1</u> -66.3	<u>36,trans,cis-1</u> -64.8	<u>44,cis</u> -63.3	<u>36,cis,cis-1</u> -62.5
<u>42,trans-1</u> -66.0	<u>42,trans-1</u> -64.0	<u>36,trans,cis-2</u> -64.5	
Mittelwerte	-66	-64	-62

^a Zuordnung der CF₃-Gruppen unsicher

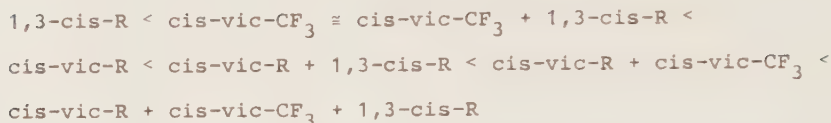
Den Angelpunkt bieten schließlich zwei Röntgenstrukturanalysen (Kap. 4.1.2). Die Größenordnung des Gesamteffekts mit $\delta(\text{CF}_3)$ von -60.4 bis -72.4 ist - verglichen mit dem $\delta(\text{C-CF}_3)$ -Bereich⁸¹⁾ von -55 bis -88 - nicht klein.

Die verschiedenen Substituenten werden in Tab. 7 in ihrer entschirmenden Wirkung verglichen. Bei den Addukten der einfachen Vinylether hat die Größe des Alkoxyrestes keinen Einfluß auf die Verschiebungen; dies gilt auch für die Acetale 44 und 45. Auch die Alkylthiogruppe in 37 und 38 schließt sich Alkoxy eng an. Nur im Mercaptal 46 wird CF_3 durch SR merklich stärker entschirmt als im Acetal 45 durch OR; der größere van der WAALS-Radius des Schwefels bietet sich als Erklärung an. Die geringere entschirmende Wirkung von CF_3 , verglichen mit OR, wurde bereits erwähnt. In der Tetramethoxy-Verbindung 41 beträgt die Verschiebungsdifferenz zwischen cis- und trans-Cyclobutan nur 1.5 ppm.

Wie ist der Effekt der CH_3 -Gruppe einzuordnen? Die gem-Dimethyl-Verbindungen 40 weisen eine so kleine Verschiebungstendenz zwischen 1- und 2- CF_3 auf, daß es zum Spektrum höherer Ordnung kommt. Der Vergleich von $\delta(2\text{-CF}_3)$ in 42,trans-2 mit $\delta(1\text{-CF}_3)$ in 42,trans-1 verrät die Austauschbarkeit von CH_3 und OCH_3 .

Das Zuordnungsverfahren hat nicht nur innerhalb einer Isomerenreihe Gültigkeit. In der Tab. 8 sind die Verschiebungen einzelner CF_3 -Gruppen der Methoxy-Cyclobutane nach cis-Beziehungen geordnet. Diese Darstellung ermöglicht einen besseren Vergleich der Entschirmungseffekte und die Bildung von Mittelwerten. Bezüglich der zunehmenden Entschirmung durch cis-Beziehungen läßt

sich für $R = CH_3, OCH_3$ folgende Reihe aufstellen:



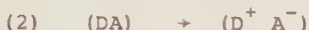
Befremdend erscheint zunächst, daß $\text{cis-vic-CF}_3 \approx \text{cis-vic-CF}_3 + 1,3\text{-cis-R}$ sein soll. Vermutlich sind die später erwähnten konformativen Effekte beteiligt. Tab. 8 verrät auch den geringen Unterschied der entschirmenden Wirkung von CH_3 vs. OCH_3 . Summa summarum stellt die cis-Beziehungsanalyse eine wirksame Hilfe bei der Konfigurationszuordnung der (2+2)-Cycloaddukte des BTE dar.

Viel weniger wertvoll sind die ^1H -NMR-Verschiebungen. Die $\delta(H)$ der Ring-Protonen von 21 in Tab. 13 offenbaren keinen von cis- oder trans- CF_3 abhängigen Effekt; andere Einflüsse spielen eine Rolle. Gleiches gilt für die $\delta(CH_3O)$.

4. (2+2)-Cycloadditionen des 1,2-Bis(trifluormethyl)-ethylen-1,2-dicarbonitrils

BTE-Lösungen färben sich sofort beim Hinzufügen eines Donor-Ethylens. Gelbe bis rote Farben entstehen mit Enolethern, Vinylsulfiden, Ketenacetalen und Ketenthioacetalen. Ähnliche Gelb- bis Rotfärbungen werden bei den (2+2)-Cycloadditionen des isomeren 2,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,1-dicarbonitrils¹²⁾ beobachtet. TCNE-Lösungen werden mit alkylsubstituierten Enolethern ebenfalls gelb bis rot, mit Thioenolethern dagegen violett bis blau^{82,34)}. Gemeinsame Ursache ist die Bildung von Elektronen-Donor-Akzeptor(EDA)-Komplexen, die nach Gl. (1) ent-

stehen⁸³⁾. Die Farbwirkung geht auf den Übergang vom S_0 - zum S_1 -Zustand entsprechend Gl. (2) zurück.



Die Farben der EDA-Komplexe verblassen in dem Maße, wie die Cycloaddukt-Bildung fortschreitet. Sie bieten eine bequeme Anzeige und die Entfärbung signalisiert den Zeitpunkt für die Aufarbeitung. Bezüglich der Lage der EDA-Komplexe im Energieprofil der Cycloaddition unterscheidet man zwei Möglichkeiten, mit EDA-Komplex als Zwischenstufe (Gl. 3) oder im Blindgleichgewicht (Gl. 4)⁸⁴⁾.



Welche der beiden Möglichkeiten für die (2+2)-Cycloaddition zutrifft, bleibt vorerst ungeklärt, wie kürzlich aus einer kritischen Übersicht hervorging¹²⁾.

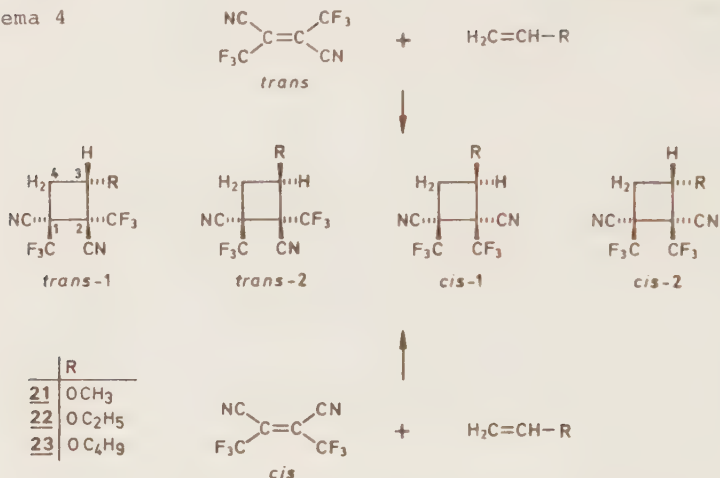
4.1. Alkylvinylether

4.1.1. Darstellung und Trennung der Cyclobutane

cis- und trans-BTE reagieren bei Raumtemperatur in Methylenchlorid oder unverdünnt in einigen Stunden bis Tagen mit Alkylvinylethern in 92-proz. bis quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Cyclobutanen (Schema 4). Dabei werden aus cis- und aus trans-BTE unterschiedliche Gemische der vier möglichen Diastereomere trans-1, trans-2, cis-1 und cis-2 gebildet. Untergeordnet

entstehen 1:2-Addukte (vgl. Kap. 5).

Schema 4



Nach evtl. Abdampfen des Solvens wog man zum Rückstand 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol oder Fluorbenzol zu und verglich dessen Integral im ¹⁹F-NMR-Spektrum mit der Summe der CF₃-Signale der Cycloaddukte. Durch destillative Aufarbeitung erhielt man die Cyclobutane in 85 - 89 % Reinausbeute als farblose Öle, im Falle des Methylvinylethers teilkristallin. Bei Butylvinylether + cis-BTE war eine Destillation gar nicht notwendig; Abrotieren des Lösungsmittels führte zu 100 % analysenreinem Material; die niedrige Reinausbeute aus trans-BTE geht auf ein großzügiges Schneiden des Vorlaufs zurück. Nur bei den niederen Homologen machten kleine Mengen 1:2-Addukt die Destillation notwendig. Die Ergebnisse gibt Tab. 9 wieder.

Methylvinylether reagierte am langsamsten, Ethylvinylether am schnellsten. Auf der Akzeptor-Seite erwies sich cis-BTE durchweg etwa zweimal schneller als trans-BTE. Generell reagierte

BTE langsamer als TCNE⁸²⁾ oder 2,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,1-dicarbonitril¹²⁾.

Tab. 9. Cyclobutane aus BTE und Alkylvinylethern bei Raumtemperatur

Formel Nr.	OR	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Ausbeute mit NMR-Standard	Reinausbeute
<u>trans-BTE</u>					
<u>21</u>	CH ₃	CH ₂ Cl ₂	≈ 4 d ^a	93 %	89 %
<u>22</u>	C ₂ H ₅	ohne	≈ 1 h ^b	94 %	89 %
<u>23</u>	nC ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	≈ 4 d ^a	99 %	34 %
<u>cis-BTE</u>					
<u>21</u>	CH ₃	CH ₂ Cl ₂	≈ 3 d ^a	92 %	90 %
<u>22</u>	C ₂ H ₅	ohne	≈ 0.3 h ^b	98 %	85 %
<u>23</u>	nC ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	≈ 2 d ^a	100 %	99 % ^c

^a Aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum; ^b EDA-Komplex-Entfärbung; ^c Durch Abrotieren

Die Cycloaddition des BTE mit Ethylvinylether wurde bereits von PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS³²⁾ beschrieben. Die Autoren benutzten Anfang der 60er Jahre die noch junge ¹⁹F-NMR-Analyse; die gaschromatographische Trennung der diastereomeren Addukte gelang nicht. Wie schon in Kap. 1.2 erwähnt, schlossen PROSKOW et al. auf einen stereospezifischen Verlauf der Reaktionen mit Ethylvinylether und tert-Butylvinylsulfid. Mangelnde Stereospezifität kann durch Isomerisierung der Reaktanden oder durch nachträgliche Stereoisomerisierung vorgetäuscht werden. Es war

daher zunächst für mich belastend, diesen stereospezifischen Ablauf nicht bestätigen zu können; ich beobachtete alle vier diastereomeren Cycloaddukte, die eine Verbindung mit drei Chiralitätszentren voraussehen läßt. Die Diastereomere entstanden allerdings aus cis- und trans-BTE in sehr unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Deren Reproduzierbarkeit sowie zahlreiche Kontrollversuche überzeugten mich schließlich von der Nicht-Stereospezifität der Umsetzung des BTE mit Vinylethern.

Wie kam die amerikanische Arbeitsgruppe zur Annahme von Retention bei der Cycloaddition und wie sicher war dieser Schluß? Die NMR-Geräte besaßen damals nicht die hohe Empfindlichkeit und Auflösung wie heute. PROSKOW et al.³²⁾ erhielten die Cyclobutane 22 aus trans-BTE nach Destillation zu 75 % und vermerkten, das ¹⁹F-NMR-Spektrum der destillierten Substanz und des Rohproduktes sei "essentially like" gewesen. Bei meinen Versuchen mit Vinylether im Überschuß waren aber die ¹⁹F-NMR-Spektren von Roh- und Reinsubstanz nicht identisch; kleine Anteile an 1:2-Addukten wurden erst bei Verstärkung sichtbar. Vermutlich bot die ältere NMR-Technik bei nur 40 oder 56 MHz³²⁾ auch nicht die Möglichkeit, die bei niedriger Feldstärke als Multiplett höherer Ordnung erscheinenden Signale von 22,cis-2 deutlich zu erkennen, schon gar nicht nur 1 % 22,cis-1. Die amerikanischen Autoren beobachteten abweichende Isomerenverhältnisse bei ¹⁹F-NMR-Analyse (1 : 2.5) und analytischer Gaschromatographie (ca. 1:3) mit Bis(2-ethylhexyl)sebacat als stationärer Phase³²⁾. Eine Nacharbeitung bei optimaler Trennleistung und Säulentemperatur von 115°C bei geringem Gasstrom⁸⁵⁾ (Abb. 6, oben links) lehrte, daß

nur zwei Signale im Verhältnis 1 : 3.3 aufgelöst werden, obwohl ein Vier-Komponenten-Gemisch vorlag. Eine Schulter am zweiten Signal rührte von 22,cis-1 her; sie verschwand bei höherer Temperatur (132°C, Abb. 6 unten) und/oder stärkerem Gasstrom infolge sinkender Auflösung. PROSKOW et al.³²⁾ arbeiteten bei 160°C, wo eine Auflösung von 22,cis-1 nicht mehr zu erwarten war.

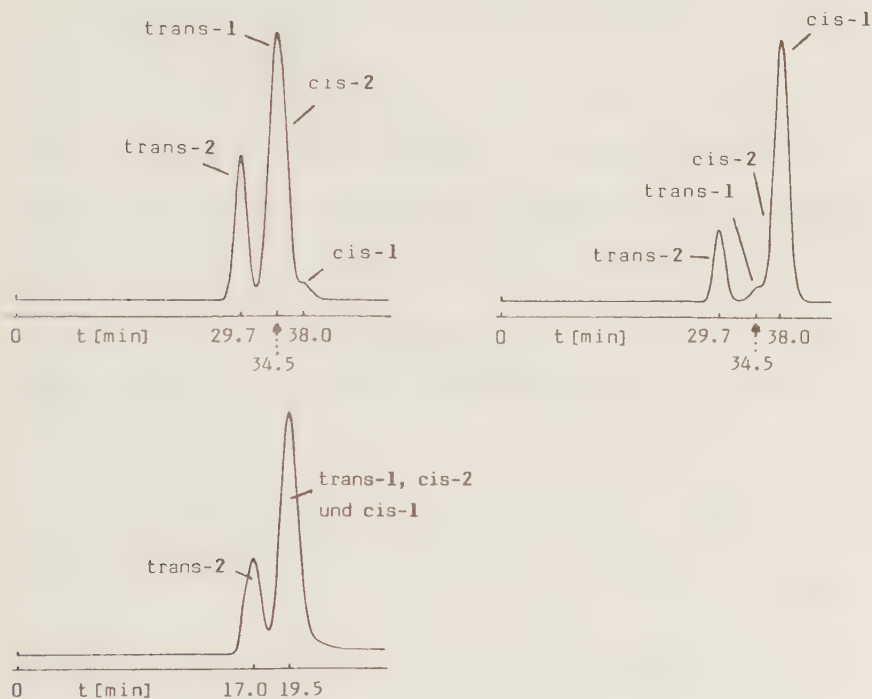


Abb. 6. Analytische Gaschromatogramme der Cycloaddukte 22 aus trans-BTE (oben links) und cis-BTE (oben rechts) mit Ethylvinylether bei 115°C Säulentemperatur, unten trans-Addukte bei 132°C; Bis(2-ethylhexyl)sebacat als stationärer Phase

Im Chromatogramm des Produkts aus cis-BTE (Abb. 6, oben rechts) erscheint 22,trans-2 als klar abgesetztes Signal, 22,trans-1 dagegen als Schulter, überlappt von den Peaks der Isomeren cis-2 und cis-1. Auch hier gibt es eine einschlägige Beobachtung³²⁾:

"The data were obtained for crude reaction products that contained small amounts of the trans mixture of cyclobutanes. Two peaks appeared in the isomer region of the chromatogram. The small, first peak which eluted at 7.2 min contained the bulk of the trans mixture of cyclobutanes. The second peak, which comprised the bulk of the sample, eluted at 9.3 min and was found to contain both components of the cis mixture."

Bessere Auflösung ließ sich mit Dinonylphthalat als Stationärphase erreichen; 22,cis-1 und cis-2 erschienen aber immer noch gemeinsam. Dagegen wurde eine Auflösung der vier 3-Methoxycyclobutane 21 erzielt, obschon nicht vollständig. Alle vier Isomere von 21 wurden durch präparative GC getrennt und drei davon kristallin erhalten (Tab. 10). Andererseits gelang es, Hauptprodukte aus den Gemischen, die man aus cis- bzw. trans-BTE erhielt, durch Kristallisation zu isolieren. Auf diesem Weg fielen 22,trans-1 und 22,cis-1 sowie auch 21,trans-1 und 21,cis-2 isomerenrein an.

Tab. 10. Schmelzpunkte der reinen Cyclobutan-Isomere 21 und 22

	trans-1	trans-2	cis-1	cis-2
<u>21</u>	78.5-79°C	~ 20°C	78-78.5°C	77.5-78°C
<u>22</u>	28.5-29.5°C	ölig	ölig	35-35.5°C

Die Stabilität der Cycloaddukte wurde an Gemischen und Reinsubstanzen überprüft. Weder bei der Destillation noch nach wochenlangem Aufbewahren in Methylenchlorid wurden Veränderungen festgestellt; Isomerisierung oder Rückspaltung zu den Edukten waren nicht nachweisbar. Der Luft ausgesetzt, wurde langsame Zersetzung unter Gelbfärbung und HCN-Entwicklung beobachtet.

4.1.2. Röntgenstrukturanalyse zweier Cyclobutane aus BTE und Methylvinylether

Herr Professor H. NÖTH, München, hatte die Liebenswürdigkeit, die Cyclobutane 21,trans-1 und 21,cis-1 der Röntgenstrukturanalyse zu unterwerfen, wobei er zu den Konfigurationen der Abbildung 7 gelangte. Im (1RS,2RS,3RS)-Cyclobutan (trans-1) stehen die CF_3 -Gruppen trans zueinander, die Methoxygruppe cis zur benachbarten 2-CF_3 . Im (1RS,2SR,3SR)-Isomer (cis-1) dagegen befinden sich sämtliche sterisch anspruchsvollen Substituenten cis zueinander.

Cyclobutane sind nicht planar⁸⁶⁾. In Lösung und - bis auf wenige Ausnahmen auch im Kristall - nehmen sie eine dachförmige Konformation ein, die sehr schnell zu ihrem Pendant und zurück wechseln kann^{2c)}. Als Maß für die Faltung des Ringes dient gewöhnlich der Diederwinkel zwischen beiden Dachhälften oder sein Komplement, der Faltungswinkel γ ⁸⁷⁾. Bei unsymmetrisch substituierten Cyclobutanen gibt es je nach Diagonale C1/C3 oder C2/C4 deren zwei.

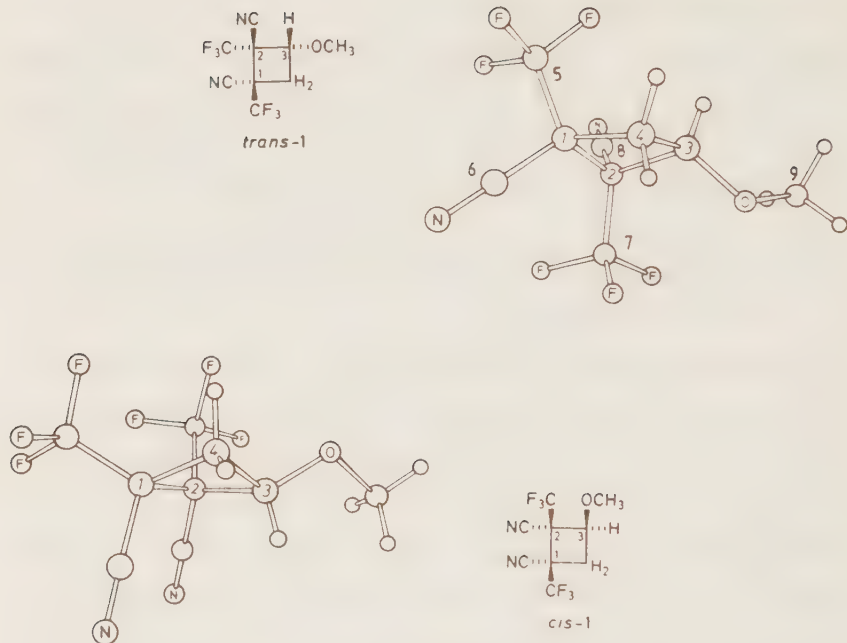
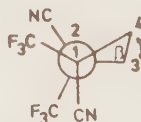


Abb. 7. Röntgenstruktur von 21,*trans-1* und 21,*cis-1* mit Atomnumerierungen



Beide Cyclobutane 21 liegen gefaltet vor. Die in Tabelle 11 angegebenen Faltungswinkel liegen innerhalb des von ALLEN⁸⁷⁾ angegebenen normalen Bereiches von $20^\circ \leq \gamma \leq 35^\circ$. Warum ist *cis-1* stärker gefaltet als *trans-1*?

Tab. 11. Faltungs- und Diederwinkel der Cyclobutane 21,trans-1 und cis-1 in Grad

Faltungswinkel γ		C1C2C3/C1C4C3		C1C2C4/C2C3C4	
trans-1		22.2		22.4	
cis-1		30.6		31.1	
Diederwinkel β		C3C2/C1C4	C1C2/C3C4	C1C4/C3C2	C2C1/C4C3
trans-1		-15.4	15.7	-15.8	15.9
cis-1		21.1	-21.6	21.9	-22.1

Die Ringgeometrie der Cyclobutane spiegelt ein Gegeneinander zweier Effekte. Die konformative Spannung des ebenen Cyclobutans, die von ekliptischen Substituenten-Beziehungen herrührt, erfährt mit der Faltung eine Verminderung, während die damit verbundene Verkleinerung der Bindungswinkel die BAEYER-Spannung erhöht. Es stellt sich ein Minimum von Konformations- plus Winkelspannung^{2c,87)} ein. Je stärker die Raumerfüllung von cis-vic-Substituenten, um so größer ist das Bestreben, der ekliptischen Konformation auszuweichen.

In 21,trans-1 (Abb. 7) nehmen die CF₃-Gruppen die axiale Lage ein und schließen einen Diederwinkel von 147° ein. Selbst in der gefalteten Struktur von 21,cis-1 - notwendig steht eine CF₃-Gruppe äquatorial, die zweite axial - treten die sterischen Effekte deutlich zutage (Abb. 7). Der diedrische Winkel beläuft sich hier auf 30.2° und der kürzeste Abstand zwischen zwei Fluor-Atomen benachbarter CF₃-Gruppen beträgt 267 pm (Abstand F51 - F71); bei einem van der WAALS-Radius von 135 pm für Fluor

bedeutet dies direkten Kontakt der Elektronenwolken. Bei 21,trans-1 ist dieser kleinste F,F-Abstand (F51 - F71) mit 407 pm der unmittelbaren Wechselwirkung entrückt. Es erstaunt daher nicht, daß cis-1 stärker gefaltet ist.

Auch die Winkel in den CF_3 -Gruppen reflektieren sterische Einflüsse. In 21,cis-1 ist C1-C5-F51 auf 112.9° aufgeweitet, verglichen mit 111.4° und 109.4° für die beiden anderen C1-C5-F. Noch stärker ist die Aufweitung für C2-C7-F72 auf 113.2° unter dem Einfluß des cis-4-H; die 2- CF_3 -Gruppe steht axial. Die sterische Hinderung durch cis-vic-Beziehung von CF_3 und OCH_3 ist 21,cis-1 und trans-1 gemein. Betrachtet man dort die kürzesten Abstände zwischen dem Methoxy-Sauerstoff und dem Fluor-Atom der benachbarten CF_3 -Gruppe, so findet man 284 pm bei cis-1 und 282 pm bei trans-1. Werden die van der WaALS-Radien des Sauerstoffs mit 140 pm und des Fluors mit 135 pm bedacht, so ergibt sich nahezu Kontakt-Abstand. Das Abweichen von der ekliptischen Konformation kommt auch in den Diederwinkeln δ des Cyclobutanrings selbst (Tab. 11 und Skizze) zum Ausdruck. Der Winkel δ ist bei cis-1 um 6° größer als bei trans-1 und bringt die stärkere Annäherung an die gauche-Konformation zum Ausdruck.

Betrachten wir jetzt die Bindungslängen. Für den CC-Abstand des Cyclobutans konvergieren experimentelle Daten aus Elektronenbeugung und Raman-Spektroskopie mit quantenchemischen Methoden bei 155 pm, d.i. nur um 1 pm länger als im Ethan. Für den Faltungswinkel ist die Übereinstimmung weniger gut: experimentell $34-37^\circ$, berechnet $15-32^\circ$ ⁸⁶⁾. Die Ringaufweitung am Cyclobutan wird auf die Abstoßung der 1,3-C-Atome zurückgeführt^{87,88)}. Die

Ring-Bindungen von substituierten Cyclobutanen haben einen literaturbekannten Bereich von 152.1 bis 160.6 pm⁸⁷⁾. Die Bindungslängen sind abhängig von der Substituentenzahl an benachbarten Zentren; je höher der Substitutionsgrad, um so länger die Bindung⁸⁷⁾.

Aus Tab. 12 entnimmt man Bindungslängen von 152.4 bis 160.0 pm für cis-1 und von 153.5 bis 158.4 pm für trans-1. Man findet die längsten Bindungen zwischen den sterisch anspruchsvoll substituierten Zentren C1-C2 und C2-C3. Beide Abstände sind bei trans-1 etwas kürzer als bei cis-1. C2 trägt zwei Akzeptor- und C3 einen Donor-Substituenten. Sollte man nicht erwarten, daß C2-C3 infolge Beteiligung einer hyperkonjugierten Struktur mit Zwitterioncharakter besonders schwach und lang ist? Tatsächlich ist diese trisubstituierte CC-Bindung die längste in beiden Cyclobutanen: 160.0 pm in cis-1 und 158.4 pm in trans-1. Aufgrund der sterischen Belastung sollte die tetrasubstituierte Bindung C1-C2 die längste sein; mit 158.9 pm (cis-1) und 157.7 pm (trans-1) sind diese jedoch etwas kürzer als C1-C2. Die Bindungsaufweitung durch Donor- und Akzeptorsubstitution scheint also zu existieren. Der gleiche Effekt führt im Donor/Akzeptor-substituierten 2,2,3-Trimethoxy-4-phenylcyclobutan-1,1-dicarbonitril⁸⁹⁾ zur längsten Bindung C1-C2 (159.3 pm); allerdings ist diese Bindung auch die einzige tetrasubstituierte. Das Phänomen ist von Bedeutung im Zusammenhang mit der Frage, ob der Cyclobutanring konjugationsfähig ist. Von 39 struktur-geklärten monocarbonyl-substituierten Cyclobutanen enthielten nur 7 die Carbonylgruppe in der "bisektischen" Konformation, in welcher eine konjugative Wechselwirkung optimal sein sollte⁸⁷⁾.

Ganz im Sinne der genannten hyperkonjugativen Stabilisierung sind die Aufweitungen des Tetraederwinkels an C2-C3-O (118.5°) und C4-C3-O (116.5°). Eine partielle Carboxonium-Stabilisierung wird nahegelegt.

Die kleinsten Bindungswinkel im 4gliedrigen Ring bietet C1-C2-C4: 85.2° für cis-1 und 87.1° für trans-1. Die drei weiteren betragen 88.4-89.2° für cis-1 und 89.2-89.9° für trans-1.

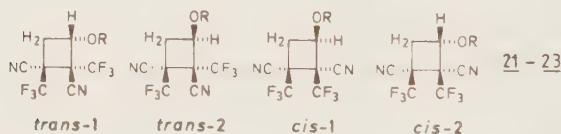
Tab. 12. Bindungsabstände und Bindungswinkel der Cyclobutane 21,trans-1 und 21,cis-1; Fehlergrenzen in Klammern

Bindungsabstände (pm)	cis-1	trans-1
C1-C2	158.9 (4)	157.7 (5)
C1-C4	155.7 (4)	156.1 (5)
C1-C5	151.9 (4)	153.1 (5)
C1-C6	148.3 (4)	147.7 (6)
C2-C3	160.0 (4)	158.4 (5)
C2-C7	153.3 (4)	153.3 (5)
C2-C8	147.5 (4)	149.0 (5)
C3-C4	152.4 (4)	153.5 (6)
C3-O	137.9 (3)	139.5 (4)
C9-O	143.4 (4)	143.3 (6)
C5-F51	134.0 (3)	134.1 (5)
C5-F52	132.9 (3)	134.8 (5)
C5-F53	133.3 (4)	132.2 (5)
C7-F71	132.5 (4)	133.4 (4)
C7-F72	133.3 (4)	133.9 (5)
C7-F73	133.2 (4)	133.6 (5)

Bindungsabstände (pm)	cis-1	trans-1
C6-N6	113.6 (4)	114.2 (7)
C8-N8	113.6 (4)	113.2 (5)
Bindungswinkel (Grad)		
C2-C1-C4	88.4 (2)	89.2 (3)
C2-C1-C5	121.3 (3)	113.7 (3)
C2-C1-C6	108.4 (2)	117.4 (3)
C4-C1-C5	118.3 (2)	112.0 (3)
C4-C1-C6	111.0 (3)	116.1 (4)
C5-C1-C6	108.1 (3)	107.6 (4)
C1-C2-C3	85.2 (2)	87.1 (3)
C1-C2-C8	115.1 (2)	118.2 (3)
C3-C2-C7	113.0 (2)	113.5 (3)
C3-C2-C8	118.0 (2)	117.3 (3)
C7-C2-C8	107.0 (2)	106.0 (3)
C2-C3-C4	89.2 (2)	89.9 (3)
C2-C3-O	118.5 (2)	117.6 (3)
C4-C3-O	116.5 (2)	113.0 (3)
C1-C4-C3	88.9 (2)	89.4 (3)
C1-C5-F51	112.9 (3)	112.1 (3)
C1-C5-F52	111.4 (3)	109.6 (4)
C1-C5-F53	109.4 (3)	112.2 (3)
F51-C5-F52	108.0 (3)	106.7 (3)
F51-C5-F53	107.3 (3)	108.2 (3)
F52-C5-F53	107.7 (3)	107.9 (3)
C2-C7-F71	111.7 (2)	111.6 (3)

Bindungswinkel (Grad)	cis-1	trans-1
C2-C7-F72	113.2 (3)	111.5 (3)
C2-C7-F73	108.9 (2)	110.5 (3)
F71-C7-F72	107.6 (2)	107.7 (3)
F71-C7-F73	107.6 (3)	107.4 (3)
F72-C7-F73	107.6 (2)	108.1 (3)
C1-C6-N6	177.7 (3)	178.6 (6)
C2-C8-N8	179.0 (4)	177.3 (3)
C3-O-C9	113.8 (2)	115.1 (3)

4.1.3. NMR-Analyse der Konfigurationen der vier Cyclobutane aus BTE und Methylvinylether und Homologen



Sieht man von den Röntgenstrukturanalysen ab, so beweisen Elementaranalysen das Vorliegen von 1:1-Addukten und die NMR-Spektren stehen mit der Cyclobutan-Struktur der Vinylether-Addukte in Einklang. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das ABX-Spektrum der ehemaligen Vinylprotonen erhalten geblieben, ein Substitutions-⁸²⁾ oder Umlagerungsprodukt³²⁾ ausgeschlossen. Abb. 8 illustriert die gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und mit LAME berechneten Spektrum am Beispiel von 21, trans-1; Tab. 13 bietet die ^1H -NMR-Daten von weiteren 5 reinen Alkylvinylether-Addukten; die Verschiebungen wurden nach der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen berechnet.

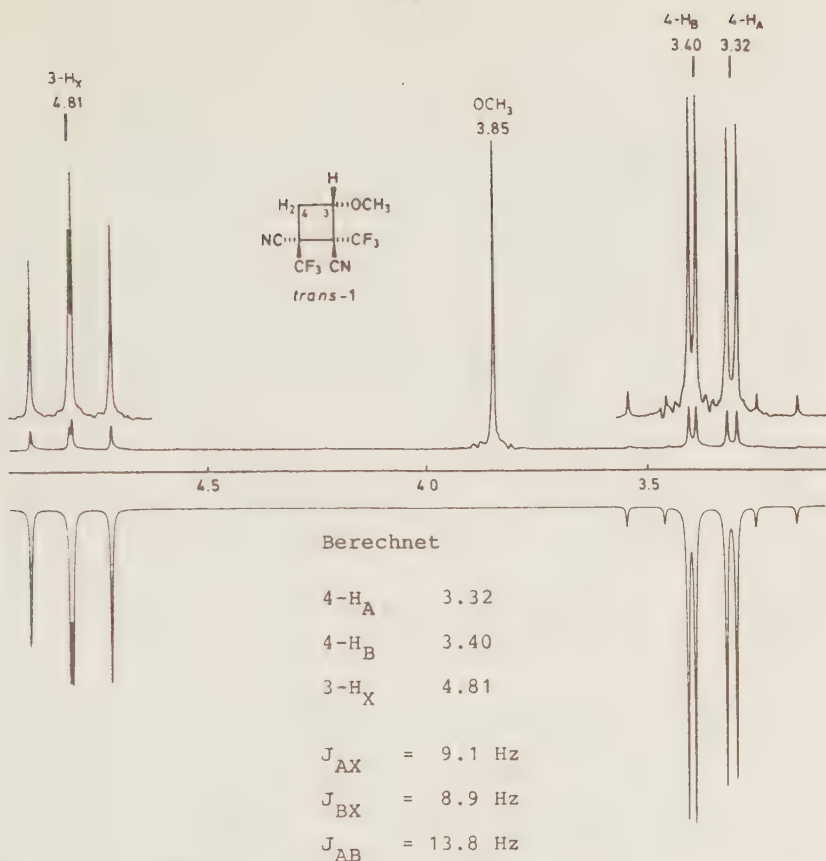


Abb. 8. ^{19}F -breitbandentkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum von 21, *trans*-1 bei 100 MHz in CDCl_3 , darunter mit LAME⁹⁰⁾ simuliertes ABX-Teilspektrum

Auch die ^{19}F -NMR-Spektren schließen Substitutionsprodukte aus. Die letzteren sollten eine $^3J_{\text{FH}}$ -Kopplung von 6.7 bis 7.5 Hz aufweisen (vgl. Kap. 4.8.4 und 4.9), die nicht gefunden wurde und auch im ^1H -NMR-Spektrum fehlt. Aus den ^{19}F -NMR-Spektren können sogar die Konfigurationen aller vier Cyclobutane aus Methylvinylether abgeleitet werden (Kap. 3). Das Problem der Zuordnung von $4\text{H}_\text{A}/\text{H}_\text{B}$ sei kurz gestreift. STEINER⁸²⁾ ordnete die Tieffeld-Resonanz in seinen TCNE-Addukten dem zu 3-Alkoxy *cis*-ständigen

Tab. 13. ^1H -NMR-Daten reiner Methyl- und Ethylvinylether-Cycloaddukte des BTE bei 100 MHz in CDCl_3

F.Nr.	4-H _A	4-H _B	3-H	J _{3,4A}	J _{3,4B}	J _{4A,4B}	OCH ₃
<u>21</u>							
trans-1	3.32	3.40	4.81	9.1	8.9	13.8	3.85
trans-2	2.90	3.06	4.49	8.1	7.9	13.3	3.55
cis-1	3.02		4.69		9.0	-	3.60
cis-2	3.26	3.35	4.73	8.8	7.7	13.4	3.82
<u>22</u>							
trans-1	3.03	3.08	4.58	10.2	7.8	13.8	
cis-1	3.02		4.74		9.0	-	

4-H zu, GRAF³⁴⁾ dagegen verwendete das für Cyclobutane problematische Kriterium⁹¹⁾ der J_{vic} -Kopplung. BRÜCKNER¹²⁾ schließlich deutete in seinen BTF-Addukten trans-Alkoxy als entschirmend. Die Isochronie der 4-H₂ in den cis-1-Addukten des BTE (Tab. 13) verstehe ich als Warnung, einen Zuordnungsversuch auf Entschirmungsbeiträge zu gründen.

Die spektrale Ähnlichkeit von 21 und 22 rechtfertigt es, den NMR-Spektren der Methylvinylether-Addukte 21 Modellcharakter zuzuschreiben.

Aufgrund der vorrangigen Konfigurationserhaltung liefert cis-BTE zu 73 % Addukte mit cis-ständigen CF_3 -Gruppen, trans-BTE 73 % trans-Addukte. cis-Addukte weisen Quartett-Paare im ^{19}F -NMR-Spektrum auf, trans-Addukte zeigen Paare von Singulettts. Leicht erkennt man in Abb. 9 an den Intensitäten die Zugehörigkeit der

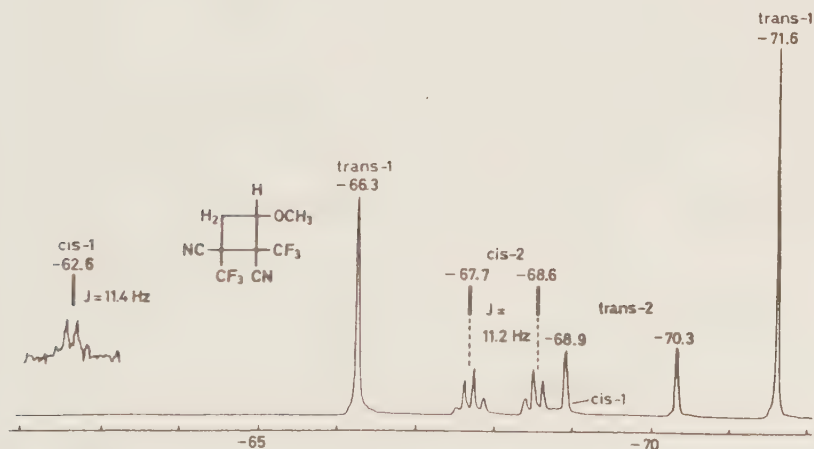
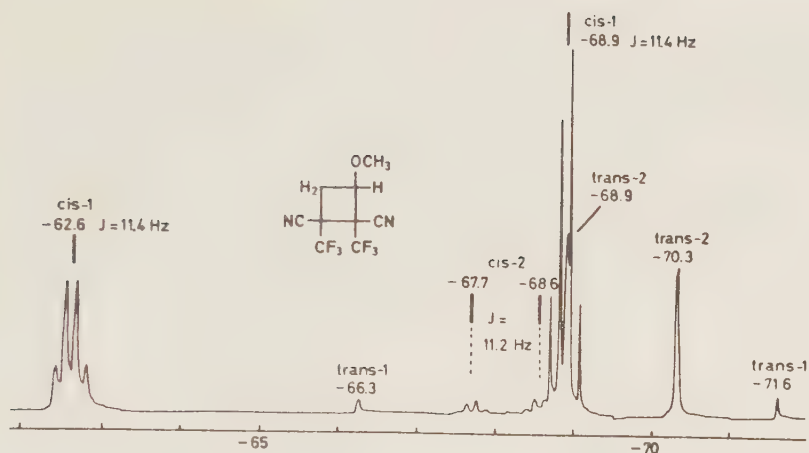


Abb. 9. ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsgemische des Methylvinylethers mit cis- (oben) und trans-BTE (unten) bei 94.1 MHz in CH_2Cl_2

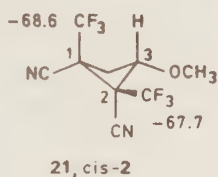
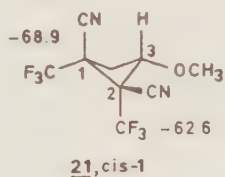
jeweiligen Signale zu einem Paar; gesichert wird dies durch die Integrale. Wie erfolgt die Zuordnung innerhalb des cis- und des

trans-Paars? Die Röntgenstrukturanalyse gibt eine definitive Antwort: Die Struktur eines cis- und eines trans-Adduktes legt die des Pendants im jeweiligen Paar fest. Diese Zuordnung wird durch verschiedene NMR-Phänomene gestützt. Eine Überlegung zur Konformation sei vorausgeschickt. Sterisch anspruchsvolle Substituenten trachten eine pseudo-äquatoriale Lage im Vierring einzunehmen⁹²⁾; dies wird von den geklärten Strukturen (Abb. 7) bestätigt.

Aus der δ_F -Differenz von 6.3 ppm (Tab. 7) bei 21,cis-1 folgt eine stark unterschiedliche Umgebung der cis-ständigen CF_3 -Gruppen; bei cis-2 hingegen muß die chemische Umgebung "ähnlich" sein, da die δ_F nur um 0.9 ppm differieren (Tab. 7). Die cis-Beziehungsanalyse (Kap. 3.2) legt im ersten Fall (cis-1) eine zu den CF_3 -Gruppen cis-ständige Alkoxy-Gruppe, im zweiten (cis-2) eine trans-ständige Alkoxy-Gruppe nahe. Diese Zuordnung findet in den weittragenden Kopplungen $^5J_{FF}$ Ausdruck. Für cis-1 erwartet man die größere van der WAALS-Pressung, infolgedessen auch den größeren J-Wert (11.4 Hz versus 11.2 Hz für cis-2). Die trans-Cyclobutane lassen sich in analoger Weise zuordnen. Bei trans-2 steht 3-Methoxy trans zu 2- CF_3 und cis zu 1- CF_3 ; hier müßten die δ -Werte ähnlicher sein (-70.3 und -68.9 ppm) als für trans-1, wo 2,3- und 1,3-Wechselwirkung den Unterschied vergrößern (δ -66.3 und -71.6).

In 21,trans-1 verfügt nur 2- CF_3 (δ -66.3) über eine entschirmende Beziehung (cis-vic-OCH₃), muß also gegenüber 1- CF_3 (-71.6) tieffeld-verschoben erscheinen. In trans-2 sollte 1- CF_3 (-68.9) aufgrund von 1,3-cis-OCH₃ gegenüber 2- CF_3 (-70.3) tieffeld-ver-

schoben erscheinen. In 21,cis-1 muß 2-CF₃ (δ -62.6) wegen cis-vic-OCH₃ bei tieferem Feld zur Resonanz kommen. 21,cis-2 weist einen besonders kleinen δ_F -Unterschied auf. Die Betrachtung des Molekülmodells legt eine Vorzugskonformation nahe, in der 2-CF₃ und 3-OCH₃ äquatorial und 1-CF₃ axial stehen. Die cisoidale Stellung von 3-OCH₃ zu 2-CF₃ sollte entschirmend wirken und ein größeres $\delta(2\text{-CF}_3)$ (-67.7) hervorrufen.



Selektive Entkopplungs-Versuche belegten die Zuordnungen der 2-CF₃-Gruppen. Dazu diente die ¹H-NMR-Resonanz der 3-OCH₃. Herrn Dr. D. STEPHENSON, München, verdanke ich diese Versuche. Im unentkoppelten Spektrum erscheint die 3-OCH₃ als teilaufgelöstes Quartett mit $^6J_{HF} \approx 0.2$ Hz, das beim Einstrahlen mit der 2-CF₃-Wellenlänge zum Singulett wird. Entkoppeln der 1-CF₃ bewirkt keine Änderung; eine F-H-Kopplung über 7 Bindungen ist kaum zu erwarten⁶³⁾, räumliche Nähe ist ebensowenig gegeben.

Die δ -Werte stützen die Zuordnung. Die 2-CF₃ (-62.6) in cis-1 muß unter allen CF₃ bei tiefstem Feld erscheinen, da sie als einzige durch cis-vic-CF₃ und 3-OCH₃ entschirmt wird. Vergleicht man schließlich 1-CF₃ (-68.9) von cis-1 mit der 2-CF₃ oder 1-CF₃ von cis-2, so sollte die 1-CF₃ von cis-1 das größere δ_F aufweisen. Diese CF₃-Gruppe steht 1,3-cis zu OCH₃ und sollte im

schnell umklappenden Cyclobutan Entschirmung erfahren, die 1-CF₃-Gruppe von cis-2 dagegen nicht. Dies ist aber nicht der Fall. Hier erreicht man die Grenze der cis-Beziehungsanalyse (Kap. 3.2); die Bevorzugung der im Schema abgebildeten Konformation von cis-1 mit äquatorialer 1-CF₃ stellt vielleicht eine Erklärung dar.

Ein drittes und letztes Hilfsmittel der Zuordnung bieten die Konzentrationen aller vier Cyclobutan-Isomeren im thermodynamischen Gleichgewicht (Kap. 4.1.7). Naturgemäß wird in jedem cis- oder trans-Paar dasjenige Isomer bevorzugt, das die geringsten van der WAALS-Abstoßungen aufweist, d.i. cis-2 gegenüber cis-1 und trans-2 gegenüber trans-1.

4.1.4. Wo geht die Stereospezifität der Cycloaddition verloren?

Die Umsetzungen führte man mit 0.23 bis 2.5 M BTE-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln und auch ohne Solvens durch; BTE lag mit 1.1 bis 2.4 Äquivalenten im Überschuß vor. Diese Arbeitsweise ermöglichte es, eine Rückspaltung des Zwitterions nach Rotation während oder nach der Reaktion aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum zu diagnostizieren. Bei einigen Versuchen mit Vinylether-Überschuß (1.1-2.4 Äquiv.) erlaubte das Verschwinden von trans- bzw. cis-BTE das Reaktionsende im ¹⁹F-NMR-Spektrum zu erkennen. Zugleich bot diese Änderung in der Stöchiometrie der Reaktanden einen mechanistischen Test. Die Produktverhältnisse änderten sich dabei innerhalb der Fehlergrenzen nicht, obschon bei den Experimenten mit überschüssigem Methyl- und Ethylvinylether auch

geringe Anteile an 1:2-Addukt (vgl. Kap. 5) nachweisbar waren. Zunächst sei aber die Bildung der 1:2-Addukte außer acht gelassen. Tab. 14 veranschaulicht die Unempfindlichkeit des stereochemischen Ablaufs bei geringfügiger Bildung von 1:2-Addukten.

Tab. 14. Produkte aus cis-BTE und Methylvinylether bei Raumtemperatur in Methylenchlorid; Variation der Donor-Äquivalente

Äquiv. Vinylether	Konz. (M)	rel% Produkte		rel % Cyclobutane <u>21</u>			
		1:1	1:2	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
2.4	1.6	92	8	66	7	3	24
1.0	2.3	97	3	66	7	2	25

Ganz in Analogie zu den (2+2)-Cycloadditionen des TCNE⁸²⁾ oder 1,1-Bis(trifluormethyl)ethylen-2,2-dicarbonitrils (BTF)¹²⁾ laufen diejenigen des BTE über Zwitterionen als Zwischenstufe ab. Dort diente die Rotation der Donor-, hier die der Akzeptor-Doppelbindung als Indiz für den zweistufigen Ablauf. Die Versuche mit überschüssigem cis- oder trans-BTE ließen keine cis,trans-Isomerisierung des BTE nach Ablauf der Cycloaddition erkennen. Da der nicht-stereospezifische Ablauf die Rotation des Akzeptor-Teils im Zwitterion beweist, darf man schließen, daß es nicht zur Rückspaltung der Zwitterionen oder gar der Addukte kommt. Die Cycloadditionen des TCNE und des BTF an Enolether waren von Dissoziation der Zwitterionen begleitet, vor allem beim Arbeiten im polaren Solvens Acetonitril; bei den Zwitterionen aus TCNE war die Rückspaltung stärker als bei denen aus BTF. Das Gleichgewicht von cis- und trans-BTE liegt weitgehend aufseiten der trans-Form (Kap. 2). Wenn im Anschluß an die Cyclo-

addition mit überschüssigem cis-BTE kein trans-BTE auftritt, schließt dies auch eine der Cycloaddition vorausgehende Isomerisierung aus. Abb. 10 bestätigt dies.

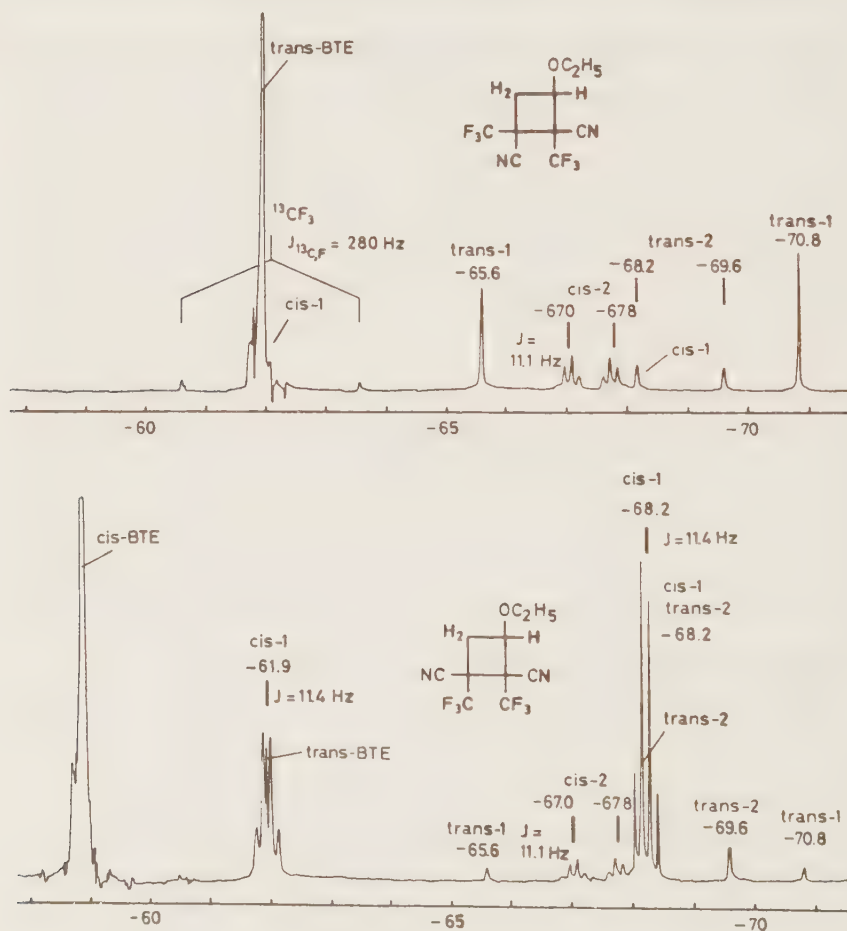


Abb. 10. ^{19}F -NMR-Spektrum des Cycloadditionsprodukts aus Ethylvinylether und trans-BTE (oben) bzw. cis-BTE (unten) bei 94.1 MHz; Prüfung des überschüssigen BTE auf Isomerisierung

Eine quantitative Analyse bezüglich des "falschen" Isomeren bietet Tab. 15 für die Reaktionen des cis-BTE. Die Abweichungen von der Isomerenreinheit des cis-BTE vor und nach der Cycloaddition liegen innerhalb der Fehlergrenze. Dem Einwand, durch Rotation und Dissoziation erzeugtes trans-BTE würde bevorzugt in die erneute Cycloaddition eingeschleust, kann man leicht begegnen: cis-BTE tritt sogar ca. 2mal rascher als trans-BTE in die Cycloaddition ein. Die Rückspaltung der Zwitterionen ist also vernachlässigbar klein.

Tab. 15. Prüfung des überschüssigen cis-BTE bei der Umsetzung mit Alkylvinylether (Me = Methyl, Et = Ethyl, Bu = Butyl) auf Konfigurationsverlust

R	Solvens	Äquiv. cis-BTE	% Isomerenreinheit cis-BTE		trans-Addukte (%)	
			zu Beginn	nach Abschluß		
Me	ohne	1.7	99.4	≥ 99.7	18	<u>21</u>
Me	CH ₂ Cl ₂	1.2	99.2	98.4	26	<u>21</u>
Me	CH ₂ Cl ₂	0.4	99.2	99.5 ^a	27	<u>21</u>
Et	ohne	1.4	99.4	≥ 99.3	10	<u>22</u>
Et	C ₆ D ₆	1.3	99.4	≥ 99.6	17	<u>22</u>
Et	CH ₂ Cl ₂	1.2	99.4	99.4	16	<u>22</u>
Et	CH ₃ CN	1.7	99.7	99.2	9	<u>22</u>
Bu	CH ₂ Cl ₂	1.2	99.2	99.0	15	<u>23</u>

^a Bei 99 % Umsatz

Bei den Umsetzungen mit trans-BTE-Überschuß wurde durchweg kein cis-Isomer gefunden, wobei dessen Erfassungsgrenze bei ≤ 0.5 %

liegen dürfte; 0.5 % cis-BTE waren in Gemischen eben noch nachweisbar. In Abb. 10, oben, sind die ^{13}C -Satelliten des trans-BTE (1.11 % je Signal) bereits sichtbar, aber das cis-BTE-Singulett ist noch nicht erkennbar.

Wenden wir uns nun der Frage der Rückkehr der Cycloaddukte zum Zwitterion zu. Unter den Reaktionsbedingungen fand auch nach Wochen keine Änderung der Produktverhältnisse statt: es liegen also kinetische Reaktionsabschlüsse vor. Sowohl die Bildung als auch der Ringschluß des Zwitterions können unter den Bedingungen als irreversibel betrachtet werden. Selbst in Gegenwart von Lithiumperchlorat in Diethylether bei 70°C sind Monate für die Gleichgewichtseinstellung erforderlich (Kap. 4.1.7).

Damit bleibt zur Erklärung der bei der Cycloaddition beobachteten Nicht-Stereospezifität nur die Rotation in den zwitterionischen Zwischenstufen übrig.

4.1.5. Sterischer Ablauf und bevorzugte Zwitterionen

Wie schon erwähnt, vollziehen sich die Cycloadditionen des TCNE⁸²⁾ und des 1,1-Bis(trifluormethyl)ethylen-2,2-dicarbonitrils¹²⁾ an trans- und cis-Alkenyl-alkylether unter Verletzung des Retentionsprinzips; es kommt zur Rotation um die ehemalige Donor-Doppelbindung im Zwitterion. Darüber hinaus gibt es einen wesentlichen Unterschied zur hier behandelten Reaktion. Das System TCNE + Propenyl-methylether enthält zwei prochirale Zentren, die im Zuge der Cycloaddition chiral werden und zum Auftreten zweier racemischer Diastereomeren führen. Dagegen gehen aus der Cycloaddition des BTE mit Vinylethern Cyclobutane mit

drei Chiralitätszentren hervor, vier racemischen Diastereomeren entsprechend.

Sämtliche Cycloadditionen des cis- und trans-BTE an Vinyl ether verlaufen unter Konfigurationsverletzung. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Alkylvinylether-Cycloaddukte sowie die Lösungs- mittelabhängigkeit der Adduktverhältnisse folgen in Kap. 4.1.8.

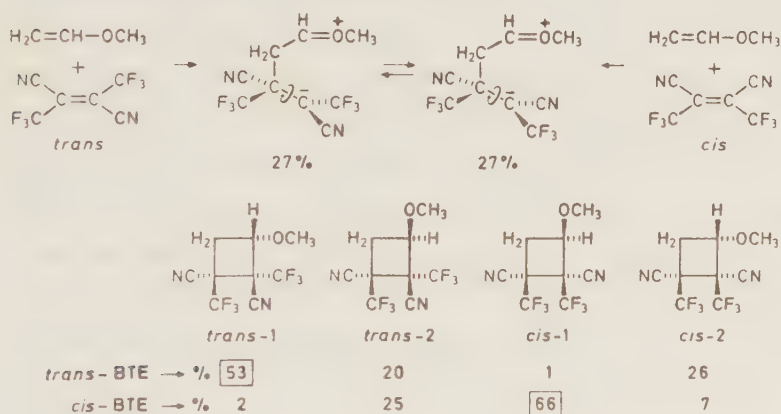


Abb. 11. Cycloadditionen des trans- und cis-BTE mit Methylvinylether in Methylenchlorid bei Raumtemperatur; % Addukte 21

Wir wollen an dieser Stelle den sterischen Ablauf am Beispiel der Methylvinylether-Cycloaddition in Methylenchlorid betrachten (Abb. 11). Dabei wird ein Verlust der Stereospezifität des trans- und cis-BTE offenkundig, der sich - zufällig gleich - auf 27 % beläuft. Diese Verletzung, mit der Summe der beiden "falschen" Isomere gleichzusetzen, geht auf die Rotation an der ehemaligen Akzeptor-Doppelbindung zurück (Abb. 11). Dabei entstand aus trans-BTE vorrangig cis-2. Dieses Produkt trat beim Versuch

mit cis-BTE jedoch in der Mindermenge auf und cis-1 stellte das Hauptprodukt dar; cis-1 wurde in der trans-BTE-Reihe nur zu 1 % gebildet.

Bedeutet das Auftreten von 27 % Konfigurationsverlust wirklich 27 % Rotation? Die Zahlengleichheit des "stereochemischen Lecks" erlaubt es, die beiden Rotationskonstanten, die von trans nach cis und von cis nach trans, für die vier gauche-Konformationen des Zwitterions näherungsweise gleichzusetzen. Wenn ein Anteil "a" vor dem Ringschluß 180° um die Akzeptor-Bindung rotiert, dann wird ein Anteil gleichen Ausmaßes erneute Rotation (360°) eingehen, was a^2 entspricht. Ein Anteil a^3 wird Dreifachrotation erleiden usw. Man überzeugt sich leicht, daß für den nicht-stereospezifischen Produktanteil b eine Potenzreihe gilt:

$$b = \sum_{n=0}^{\infty} a^{(2n+1)} - \sum_{n=1}^{\infty} a^{2n} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} a^n$$

Für $0 < a < 1$ konvergiert die Reihe, die nach a aufgelöst, folgenden Wert besitzt:

$$a = b/(1-b)$$

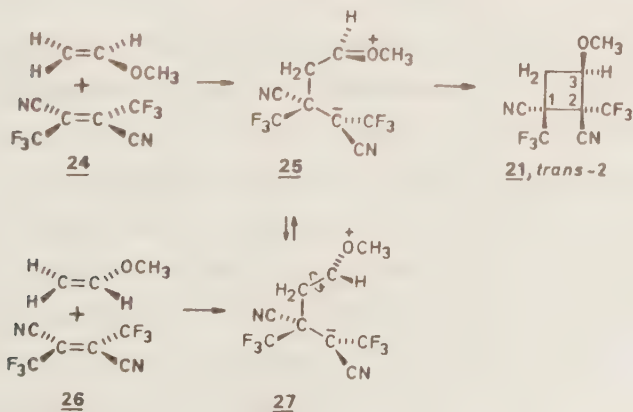
Eine Nicht-Stereospezifität von 0.27 ist Folge einer Rotationsrate von 0.37:

$$0.27 = 0.37 - 0.37^2 + 0.37^3 - 0.37^4 + 0.37^5 - 0.37^6$$

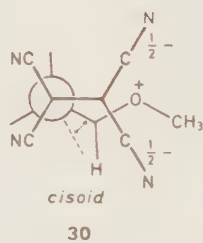
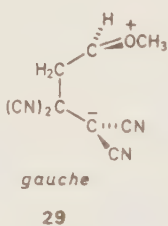
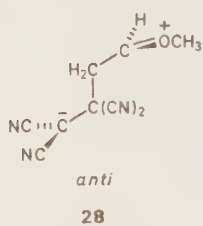
Trotz besseren Wissens wollen wir im folgenden den prozentualen Anteil an nicht-stereospezifischen Cyclobutanen als "Rotations-Anteil" bezeichnen. Diese Vereinfachung fällt um so leichter,

als vorstehende Näherung von der Fiktion konstanter k_{cycl} -Werte für alle vier diastereomeren gauche-Konformationen des Zwitterions ausgeht.

Mit Absicht wurde in Abb. 11 die Konfiguration im Vinylether-Teil der Zwitterionen nicht festgelegt, obwohl die beiden möglichen Anordnungen zu 21, trans-1 und trans-2 bzw. zu einem Paar von cis-Addukten führen. Die Cycloaddition, z.B. an trans-BTE, beginnt mit einem Orientierungskomplex, bei dem sich die σ -Bindungssysteme von Donor und Akzeptor in parallelen Ebenen übereinander anordnen. Dafür gibt es die beiden Möglichkeiten 24 und 26, die zu den gauche-Zwitterionen 25 und 27 führen. Kommt es in 27 zur Rotation um die ehemalige Donor-Doppelbindung, entsteht 25, das bei der Cyclisierung trans-2 ergibt. Der Prozentsatz an trans-2 im Produkt geht also auf diese beiden Wege zurück, von denen nur einer eine Rotation enthält. Es ist also prinzipiell nicht möglich, aus den Resultaten der Abb. 11 das Ausmaß der Donor-Rotation zu erschließen.

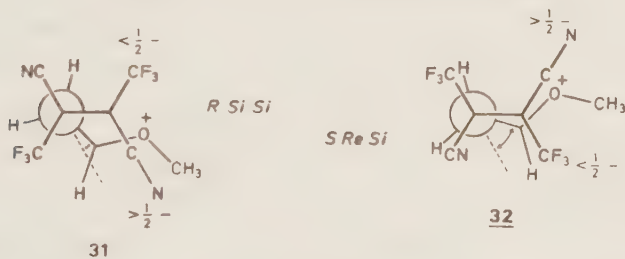


Statt "übereinander" kann man die Reaktanden natürlich auch "untereinander" in den Orientierungskomplex einführen. Diese beiden gleichberechtigten Möglichkeiten führen zu den optischen Antipoden der Cycloaddukte. Obwohl die isolierten Addukte racemisch sind, lege ich mich aus Gründen der Einfachheit in der Formelwiedergabe auf einen Bauplan fest: Am C-1 steht immer CF_3 nach vorn und CN weist nach hinten.



Die Formeln 25 und 27 für das Zwitterion nehmen vorweg, was des Kommentars bedarf. Wenden wir uns der Frage der konformativen Stabilität der Zwitterionen zu und betrachten wir die Bildung der ersten Bindung! Wie für TCNE formuliert, sollte der transoide Angriff zum anti-Zwitterion 28 führen. Andererseits würden die Orientierungskomplexe 24 und 26 ein gauche- oder cisoides Zwitterion ergeben⁶⁾. Quantenchemische Rechnungen belegen den energetischen Vorzug der anti-Konformation für das unsubstituierte Tetramethylen⁹³⁾. Dieser muß nicht auch für die Zwitterionen gültig sein, da die COULOMB-Attraktion die größere Nähe der Ladungszentren begünstigt. Für eine cisoide oder gauche-Konformation sprechen die Röntgenstrukturanalysen stabiler Zwitterionen wie 4 sowie die Stereochemie der Abfangreaktionen aus TCNE und Alkenyl-alkylethern mit Alkoholen⁹⁴⁾. Auch die Befunde in dieser Arbeit unterstreichen diesen Vorzug.

Bei dem Zwitterion 30 verteilt sich der größere Teil der negativen Ladung hälftig auf die beiden Nitril-N-Atome. Der Ladungsschwerpunkt dürfte in der Mitte der N-N-Verbindungsline liegen. Die positive Ladung teilen sich C- und O-Atome des Carboxonium-Terminus; der Einfachheit halber wollen wir die Ladung auf dem Sauerstoff liegend annehmen. Vom Standpunkt der COULOMB-Anziehung aus wäre die "cisoide" Konformation 30 ideal: während der vollen gauche-Konformation ein diedrischer Winkel von 60° zukommt, würde hier bei etwa 30° der Oxonium-Sauerstoff die geringstmögliche Entfernung vom negativen Ladungsschwerpunkt besitzen. "Cisoid" sei also eine Konformation genannt, die zwischen ekliptisch und gauche liegt.



Betrachten wir nun die Konformationen des 1,4-Zwitterions aus trans-BTE und Methylvinylether! Formeln 31 und 32 sind NEWMAN-Projektionen der Zwitterionen 27 und 25. Die negative Ladung wird von Trifluormethyl- und Nitril-Funktion stabilisiert, woran induktiver und mesomerer Substituenteneffekt beteiligt sind. Auf die pK_a -Werte von p-substituierten Anilinum-Ionen gründen sich die Substituentenkonstanten σ_p - (Tab. 16), in denen CN dem CF_3 überlegen ist. Die Zerlegung in σ_I und σ_R - geht auf TAFT et

al.⁹⁵⁾ zurück; im σ_R^- -Wert - hier geht es um die Stabilisierung einer negativen Ladung im Resonanzeffekt - ist CN dem CF_3 noch deutlicher überlegen. Man darf rechnen, daß die Bedeutung des Resonanzeffekts bei der Stabilisierung eines Carbanions noch größer ist als in der aromatischen Reihe, wo der Benzolkern alle Substituenteneffekte verdünnt.

Tab. 16. Aromatische Substituenten-Konstanten für Nitril und Trifluormethyl-Gruppe

	σ_P	σ_P^-	σ_I	σ_R^-
CN	0.66	1.02	0.53	0.33
CF_3	0.49	0.62	0.44	0.17

Für die Resonanzstabilisierung einer anionischen Ladung durch CF_3 ist wohl eine anionische Hyperkonjugation verantwortlich. Wenn nun erheblich weniger als die Hälfte der Ladung von CF_3 stabilisiert wird, rückt der negative Ladungsschwerpunkt in 31 und 32 unter bzw. über die Verlängerung der horizontalen C2-C1-Bindungsachse.

Wiederum sei die positive Ladung auf dem Oxonium-Sauerstoff lokalisiert. Einem Minimum an COULOMB-Energie entsprechen jetzt die Konformationen 31 und 32, bei denen der Oxonium-Sauerstoff unter bzw. über der Horizontalen liegt. 31 steht der idealen gauche-Konformation nahe, während der kleine diedrische Winkel in 32 die Nähe der ekliptischen Anordnung zeigt. Wenn man annimmt, daß sich ein Kompromiß aus konformativer und "COULOMB-Spannung" einstellt, ist leicht zu erkennen, daß 31 vor 32 begünstigt sein sollte.

Wie benennen wir die beiden Zwitterionen aus trans-BTE? PRELOG und HELMCHEN⁹⁶⁾ haben Deskriptoren Re und Si der "zwei-dimensionalen Chiralität" definiert. Die terminalen C-Atome besitzen je drei Substituenten in planarer Anordnung. Damit deren Prioritätenfolge zu einer eindeutigen Notation führt, muß die Richtung der Betrachtung festgelegt werden. Da bei der Cyclisierung eine neue CC-Bindung "innen" etabliert wird, wollen wir von "innen" auf die Bindungsebene der trigonalen C-Atome sehen. Zunächst wird die absolute Konfiguration am neugeschaffenen Chiralitätszentrum angegeben, dann die des vorderen und hinteren Terminus; diese Folge entspricht C-1, C-2, C-3 im späteren Cyclobutan. Es bedarf kaum des Hinweises, daß die Cyclobutane racemisch sind; die Illustration und die Stereo-Deskriptoren beziehen sich auf ein Enantiomeres.

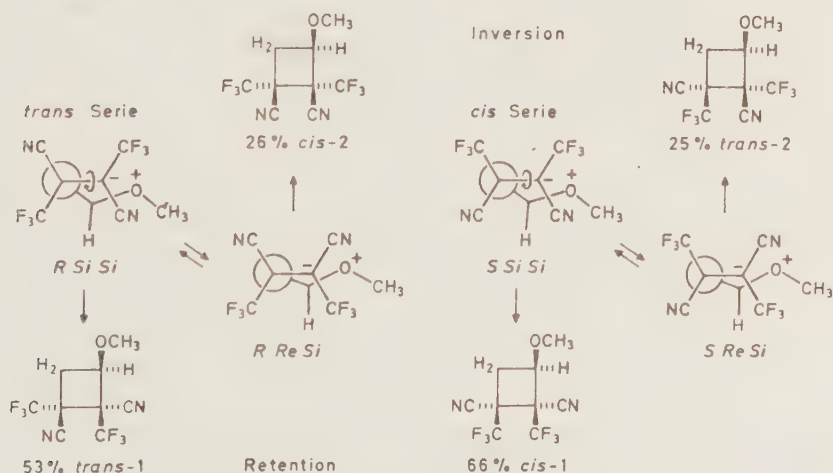


Abb. 12. Rotation um die Akzeptorbindung am Beispiel der Cycloaddition des Methylvinylethers mit BTE in CH_2Cl_2

Für die Konfigurationen von 31 und 32 ergeben sich somit die Bezeichnungen RSiSi und SReSi. Aus den oben geschilderten Gründen ist SiSi besser als ReSi. Abb. 12 lehrt nun, daß aus dem bevorzugten RSiSi-Zwitterion ein Cyclobutan mit cis-vicinaler CF_3 - und OCH_3 -Gruppe entsteht, also das sterisch stärker gehinderte Cyclobutan!

Untersuchen wir nun den Ablauf unter Berücksichtigung der Rotation um die Akzeptor-Doppelbindung. Aus trans-BTE entstanden unter Retention 53 % des Cyclobutans 21,trans-1, hervorgegangen aus dem günstigen trans-Zwitterion RSiSi. Daneben wurden aus dem gleichen Zwitterion durch 180° -Rotation um die Akzeptor-Bindung 26 % des Cyclobutans 21,cis-2 über das cis-Zwitterion RReSi gebildet. Damit gingen insgesamt $53 + 26 = 79$ % Cyclisierungs-Produkte aus dem bevorzugten trans-Zwitterion hervor. Berücksichtigt man die Mehrfachrotation, dann sind es 40 % und 39 %, die ohne bzw. mit Rotation den Ring schließen.

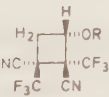
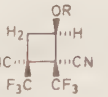
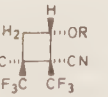
In der cis-Reihe gab das günstige cis-Zwitterion SSiSi unter Retention zu 66 % Cyclobutan 21,cis-1 Anlaß. Ferner geht aus der Akzeptor-Rotation das trans-Zwitterion SReSi hervor, das zu 25 % Cyclobutan 21,trans-2 führte. Ein noch größerer Produktteil, nämlich $66 + 25 = 91$ %, entstand hier über das bevorzugte Zwitterion SSiSi.

Welchen Schluß ziehen wir daraus? Nur die primäre Bildung des konformativ und elektrostatisch günstigen gauche-Zwitterions gibt diesem stereochemischen Muster Sinn; die Bildung eines anti-Zwitterions wäre damit nicht vereinbar.

4.1.6 Ethyl- und Butylvinylether

Die Additionen des cis- und trans-BTE an diese Vinylether (vgl. Kap. 4.1.1) vollzogen sich mit ähnlicher Geschwindigkeit und ähnlich guten Ausbeuten wie die an Methylvinylether (Tab. 9). Auch hier erbrachte die Reaktion mit Vinylether-Überschuß das gleiche Isomerenverhältnis der Cyclobutane 22 bzw. 23 wie die Umsetzung mit BTE-Überschuß (Tab. 15). Dabei erwies sich das überschüssige BTE als konfiguratativ unverändert. Das cis-BTE wurde mit 99.4-99.7-proz. sterischer Reinheit eingesetzt; natürlich war auch im überschüssigen cis-BTE nach Reaktionsabschluß eine Spur trans-BTE nachweisbar.

Tab. 17. Cycloadditionen des BTE mit verschiedenen Alkylvinylethern in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (Cycloaddukte in %)

				
	<i>trans</i> -1	<i>trans</i> -2	<i>cis</i> -1	<i>cis</i> -2
<i>trans</i> -BTE				
R = CH ₃	53	20	1	26
C ₂ H ₅	56	23	2	19
C ₄ H ₉	59	21	2	18
<i>cis</i> -BTE				
R = CH ₃	2	25	66	7
C ₂ H ₅	1	12	81	5
C ₄ H ₉	2	14	79	5

Die Neigung zur Bildung von 1:2-Addukten (Kap. 5) war bei Ethylvinylether viel geringer als bei Methylvinylether. Bei Butylvinylether gelang der Nachweis von 1:2-Addukten nicht mehr; nach Abrotieren des Solvens war der 1:1-Addukt analysenrein.

Das Adduktgemisch 22 reagierte mit Ethylvinylether nicht weiter.

Das Isomerenverhältnis der Cyclobutane 22 zeigte auch im polaren Acetonitril keine Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Teilumsatz. Es kam also nicht zu nachträglicher Isomerisierung.

Die Unterschiede im sterischen Ablauf der Vinylether mit OCH_3 , OC_2H_5 und OC_4H_9 gehen in Richtung höherer Retention. Gegenüber trans-BTE sinkt der nicht-stereospezifische Anteil von 27 % für OCH_3 auf 21 bzw. 20 % für OC_2H_5 und OC_4H_9 ; für cis-BTE sind die entsprechenden Daten 27 %, 13 % und 16 %. Ein Sprung erfolgt also jeweils zwischen Methoxy- und Ethoxy-Gruppe. Die Daten von 22 und 23 schließen sich denen der 21-Isomere so eng an, daß die Strukturzuweisung unproblematisch ist.

4.1.7. cis-trans-Gleichgewicht der Cyclobutane

Die Vinylether-Addukte 21 erwiesen sich, wie zuvor erwähnt, unter den normalen Arbeitsbedingungen als stabil. Erst in 2 M Lithiumperchlorat in Ether bei 70°C im Einschlußrohr wurde eine langsame Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Aus zwei unterschiedlichen Isomerengemischen erhielt man nach 100 Tagen die gleichen Isomeren-Relationen, wie die Umsatzkurven der Abb. 14 lehren. Wie weiter unten ausgeführt, darf man damit rechnen, daß die Isomerisierung über die gleichen Zwitterionen stattfindet, die auch bei der Cycloaddition auftreten. Etherisches Lithiumperchlorat verhält sich wie eine Salzschnmelze und wurde mehrfach als hochpolares Medium benutzt⁹⁷⁾.

Tab. 18. Kinetische vs. thermodynamische Kontrolle. Kinetisch gebildete Produkte in CH_2Cl_2 bei 20°C (oben) und Gleichgewichts-Konzentrationen in 2 M LiClO_4 in Diethylether bei 70°C (unten)

	<i>trans</i> -1	<i>trans</i> -2	<i>cis</i> -1	<i>cis</i> -2
<i>trans</i> -BTE	53	20	1	26
<i>cis</i> -BTE	2	25	66	7
% in Eq.	23	57	2	18

STEINER⁸²⁾ beobachtete bei den Cycloaddukten aus TCNE und *cis*, *trans*-isomeren Alkenyl-alkylethern eine langsame Gleichgewichtseinstellung in Acetonitril, verbunden mit Störreaktionen. Mit Lithiumperchlorat in Ether war nach GRAF³⁴⁾ das Gleichgewicht der Cyclobutane nach 10 Minuten eingestellt, während die Cyclobutane aus TCNE und Alkenylsulfiden 1-2 Tage benötigten. Ursache der langsameren Isomerisierung der BTE-Cycloaddukte ist wohl, daß zwei CN-Gruppen das Carbanion besser stabilisieren als je eine CN- und CF_3 -Gruppe; der energetische Abstand zwischen Cyclobutan und Zwitterion ist bei meinen Addukten größer.

Gemäß Tab. 18 ist das Gleichgewichts-System von 21 völlig verschieden von den kinetisch gesteuerten Produktmustern. Erwartungsgemäß ist *cis*-1 am geringsten vertreten aufgrund sterischer Hinderung durch die all-*cis*-Stellung der CF_3 und OCH_3 . Auch die anderen Isomere folgen diesem Prinzip und lassen sich mit zunehmender Hinderung wie folgt ordnen: *trans*-2 < *trans*-1 <

cis-2; van der WAALS-Abstoßungen der Substituenten spielen die entscheidende Rolle.

Man findet im Gleichgewicht 80 % trans- und 20 % cis-Addukte, was $\Delta G = 0.94$ kcal/mol entspricht. Ordnet man nach der Stellung von 3-OCH₃ und 2-CF₃, dann gilt (trans-2 + cis-2): (trans-1 + cis-1) = 75:25, was $\Delta G = 0.75$ kcal/mol gleichkommt. Dies ist das Resultat von 5 cis-vic-Substituentenwirkungen, noch modifiziert durch Envelope-Konformation und das Hinzutreten von cis-1,3-Wechselwirkungen.

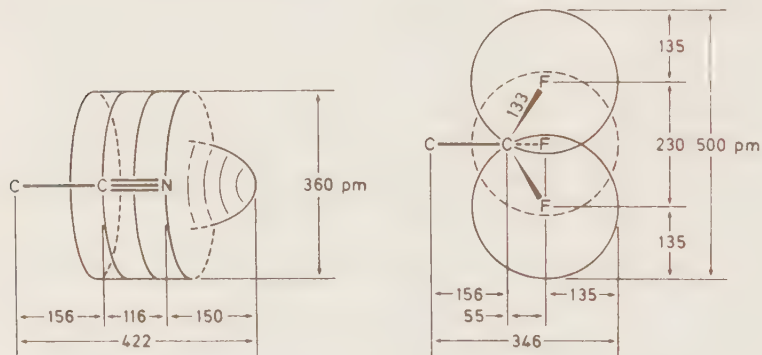


Abb. 13. Wirkungskradien von CN- und CF₃-Gruppe

Der Begriff van der WAALS-Radius suggeriert die unzutreffende Kugel- oder Kalottengestalt der Substituenten. Die Abb. 13 bietet ein besseres Bild der räumlichen Verhältnisse; die Durchmesser von CN- und CF₃-Gruppe senkrecht zur Bindungsachse betragen 3.6 bzw. 5.0 Å⁹⁸⁾. Ein empirisches Modell für den Raumanpruch bieten die Konformationsenergien $\Delta G(\text{axial/äquatorial})$ substituierter Cyclohexane⁹⁹⁾:

-CN	0.17 kcal/mol
-OCH ₃	0.60 kcal/mol
-CF ₃	2.1 kcal/mol

Leider ist der CF₃-Wert¹⁰⁰⁾ unsicher.

Wenden wir uns nun dem zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zu und beginnen mit dem Verhalten eines Cyclobutan-Gemisches, das 66 % trans-1 + trans-2 enthielt (Abb. 14, oben).

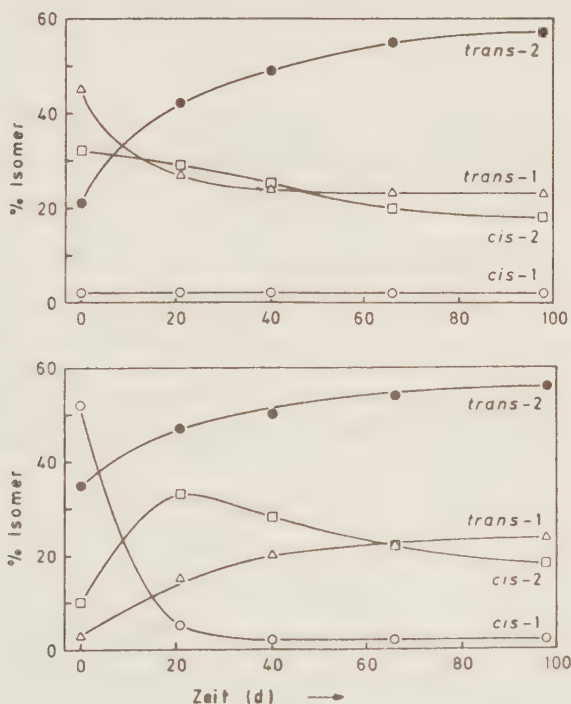


Abb. 14. Kinetik der Isomerisierung der Cyclobutane 21 in 2 M Lithiumperchlorat in Diethylether bei 70°C, ausgehend von unterschiedlichen Adduktgemischen

Man erkennt, daß die Umwandlung *trans*-2 zu *trans*-1 rascher erfolgt als der Übergang von *cis*-2 in die *trans*-Isomeren. Man muß daraus schließen, daß im Zwitterion die Rotation im Donor-Teilstück schneller ist als die im Akzeptor-Teil; in Abb. 15 sind die vertikalen Übergänge durch Rotation somit rascher als die horizontalen. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Cyclobutan-Isomerengemisch aus *trans*-BTE nur eine Komponente enthält, die thermodynamisch und kinetisch benachteiligt ist, nämlich 21,*cis*-1.

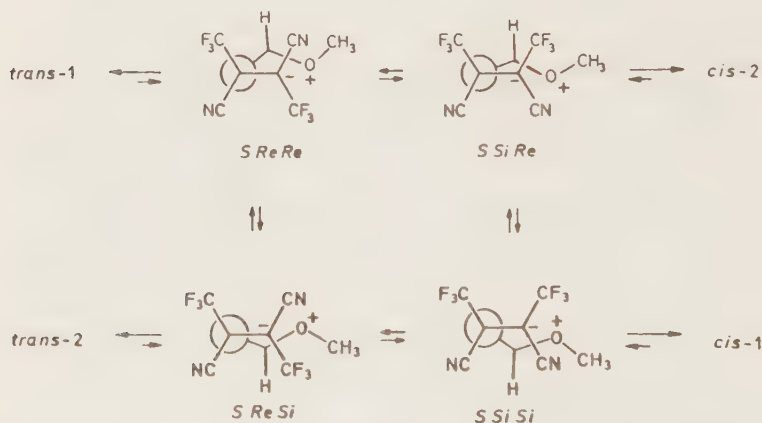


Abb. 15. Rotationen am Zwitterion aus BTE und Methylvinylether

Eben *cis*-1 ist aber das Hauptprodukt aus *cis*-BTE und Methylvinylether. Abb. 14 (unten) zeigt die Umsatzkurven eines an *cis*-1 reichen Gemisches. Auch hier korreliert eine anfängliche starke Abnahme und Zunahme zweier Cyclobutane gleicher Akzeptor-Konfiguration; *cis*-2 nimmt zugunsten von *cis*-1 durch Donor-Rotation

so stark zu, daß die cis-2-Funktion durch ein Maximum geht. Zugleich aber wachsen beide trans-Cycloaddukte im Gehalt leicht an. Diese langsame Zunahme erfolgt durch Akzeptor-Rotation, zuerst von cis-1 und später vornehmlich von cis-2 ausgehend.

Dies steht nicht im Widerspruch zu den Resultaten der kinetisch gesteuerten Cycloaddition. Aus den früher erörterten Gründen bleibt dort die Donor-Rotation unsichtbar. Da die Cyclobutan-Isomerisierung von definierten Zwitterion-Konfigurationen ausgeht, liegt nun hier eine experimentelle Sonde vor.

Wenn die Donor-Rotation im Zwitterion rascher ist als die des Akzeptor-Teils, sollte die Cyclisierung nicht dann zu Gemischen führen, die der Gleichgewicht-Zusammensetzung nahe sind? Nicht unbedingt. Kombinationen von Rotations- und Cyclisierungskonstanten sind vorstellbar, die zu vorstehenden Resultaten führen. Es ist aber auch denkbar, daß das LiClO_4 /Ether-Medium spezifische Wechselwirkungen ausübt, die das Geschwindigkeitsverhältnis von Donor- und Akzeptor-Rotation beeinflussen.

Das Cyclobutan-Gemisch erfuhr nach 28 Tagen in Methylenchlorid keine Änderung; dies wurde auch nach 16 Tagen im polaren Acetonitril konstatiert. Warum ermöglicht etherisches 2 M LiClO_4 diese Isomerisierung? Offensichtlich wird das Zwitterion von Cyclobutan aus energetisch erreichbar dank besserer Solvation. Letztere ist ein komplexes Phänomen: neben der Dielektrizitätskonstante tragen spezifische elektrophile und nucleophile Ion-

Dipol-Wechselwirkungen bei. Im System Lithiumperchlorat/Ether kommen Ion-Ion-Wechselwirkungen hinzu; dieses System übersteigt noch den E_T -Wert des Wassers (63.1 kcal/mol), wenngleich die zahlenmäßige Festlegung nicht mehr möglich ist³⁴⁾. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Begriff Solvation mit vier Parametern wiederzugeben¹⁰¹⁾; der auf DIMROTH und REICHARDT zurückgehende E_T -Parameter - ein Solvatochromie-Phänomen - kommt einer häufig auftretenden Kombination verursachender Kräfte nahe.

Wie steht es mit einer Rückspaltung der Zwitterionen zu den Edukten? Schon im Kap. 4.1.4 wurde eine solche verneint. Eine kräftige Stütze dazu liefern die dargelegten Versuche, bei denen im Verlauf der Isomerisierung keine Nebenprodukte oder gar BTE beobachtet wurden. Ringschluß und Rotation laufen der Dissoziation des Zwitterions den Rang ab.

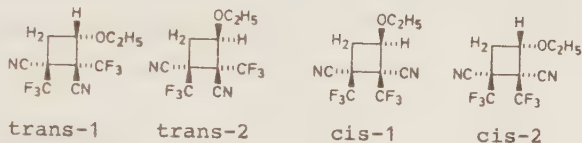
Schließlich sei noch auf die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage der Cyclobutane vom Medium hingewiesen. Dieser Einfluß entzieht sich der Meßbarkeit, da einzig im System Lithiumperchlorat/Ether die Äquilibrierung zu erzielen war.

4.1.8. Ringschluß versus Rotation und Lösungsmittelleffekt

Ein Maß für die Konfigurationsverletzung auf der Stufe des Zwitterions ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Cyclisierung und Rotation. Wie in Kap. 4.1.5 erläutert, bleiben Donor-Rotationen beim kinetischen Reaktionsabschluß unsichtbar. Ferner findet keine Rückspaltung der Zwitterionen statt. Rotationen der Zwitterionen beeinflussen daher nur über die Konfigurationsverletzung des Akzeptor-Teils das experimentelle

Resultat.

Tab. 19. Cycloadditionen des trans- und cis-BTE mit Ethylvinylether ohne Lösungsmittel und in verschiedenen Solvenzien bei Raumtemperatur (rel % Cyclobutan)



Solvens

trans-1

trans-2

cis-1

cis-2

trans-BTE

ohne	60	20	1	19
C ₆ D ₆	64	21	1	14
CH ₂ Cl ₂	56	23	2	19
SO ₂	51	20	3	26
CH ₃ CN	46	14	2	38

cis-BTE

ohne	1	10	83	6
C ₆ D ₁₂	1	11	85	3
C ₆ D ₆	1	14	81	4
CH ₂ Cl ₂	1	13	81	5
CH ₃ CN	3	7	78	12

Die zwitterionischen Zwischenstufen lassen eine Solvensabhängigkeit des sterischen Ablaufs der Cycloaddition erwarten.

Ethylvinylether diente dazu als Modell (Tab. 19). Was sind die bestimmenden Faktoren? Eine Zunahme der Rotation mit wachsender Lösungsmittel-Polarität läßt sich einerseits mit der Abnahme der COULOMB-Anziehung im Medium steigender Dielektrizitätskonstante,

andererseits mit der längeren Lebensdauer des Zwitterions begründen. Schon STEINER⁸²⁾ wies auf die Möglichkeit eines gegenseitigen Effekts hin, nämlich einer verminderten Rotation als Folge eines stärkeren Solvens-Käfigs. Dieses Modell behandelt die spezifischen Wechselwirkungen mit dem Solvens fälschlich wie gerichtete Kovalenzen. Ein Rotieren "unter" der Solvathülle hinweg ist die zutreffendere Vorstellung.

Die Daten der Tab. 19 zeigen, daß für die Cycloadditionen des trans-BTE eine Zunahme der Rotation mit der Lösungsmittelpolarität beobachtet wird. Der Verlust an Konfiguration zwischen dem unpolaren Benzol und dem polaren Acetonitril erhöht sich von 15 % auf 40 %. Im Gegensatz dazu tritt beim cis-BTE kein solcher Trend auf. Der trans-Anteil von 10-15 % zeigt keine Beziehung zur Solvens-Polarität und hat sogar in Acetonitril den kleinsten Wert. Möglicherweise spielt hier die höhere Polarität des cis-BTE eine entscheidende Rolle; eine detaillierte Erklärung kann ich nicht anbieten.

Die Abhängigkeit des stereospezifischen Anteils der (2+2)-Cycloaddition von der Solvenspolarität wurde bislang nur für das Donor-Teilstück untersucht (Tab. 20). Auch dabei traten Irregularitäten auf. Bei trans-Propenyl-ethylsulfid und trans-1-Butenyl-ethylsulfid betrug der cis-Anteil im TCNE-Addukt 5-6 % bzw. 2-3 %, unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels; die cis-Alkenyl-ethylsulfide zeigen noch eine gewisse Zunahme³⁴⁾. Bei den BTF-Additionen der Alkenylether fällt die Stereospezifität erwartungsgemäß mit steigender Solvenspolarität; bei den cis- und trans-Alkenylsulfiden werden die Rotationsraten klein

und Lösungsmittel-unempfindlich¹²⁾. Eine Erklärung der Unregelmäßigkeiten, die bei Donor- und Akzeptor-Rotation auftreten, steht aus.

Tab. 20. Nicht-stereospezifischer Anteil (%) bei den (2+2)-Cycloadditionen des TCNE und BTF mit cis,trans-isomeren Donor-Olefinen in verschiedenen Solvenzien^{12,34,82)}

Akzeptor	Donor			Benzol	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN
	R-HC=CH-X					
TCNE	CH ₃	OCH ₃	cis	5	5	15
	"		trans	3	5	20
	CH ₃	OC ₃ H ₇	cis	4	5	14
	"		trans	4	7	19
	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	cis	2	7	18
	"		trans	2	3	16
	CH ₃	SC ₂ H ₅	cis	11	10	16
	"		trans	5	5	6
	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	cis	11	14	26
	"		trans	2	3	2
	CH ₃	OC ₂ H ₅	cis	13	21	23
	"		trans	10	34	34
BTF	CH ₃	SC ₂ H ₅	cis	3 ^a		6
	"		trans	4 ^a		3

^a Pentan

4.1.9. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Ein wichtiges mechanistisches Kriterium für zwitterionische 2+2-Cycloadditionen bietet die hohe Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante (vgl. Kap. 1.1 und dort zit. Lit.).

Im kinetischen System



ist k_{exp} eine Funktion aller drei Konstanten¹⁰²⁾:

$$k_{\text{exp}} = k_I \frac{k_C}{k_C + k_D}$$

Man darf damit rechnen, daß die Bildung des Zwitterions (k_I) viel stärker auf die Polarität des Mediums anspricht als der Partitionskoeffizient des Zwitterions; die stark exothermen Reaktionen mit k_C und k_D haben frühe Übergangszustände, was geringe Polaritätsänderung im Aktivierungsprozeß bedeutet. Je größer die Ladungstrennung im Schritt mit k_I , um so stärker ist der stabilisierende Einfluß polarer Lösungsmittel im Übergangszustand. Auf der anderen Seite ist die Elektrophilie des Akzeptor-Olefins in Rechnung zu stellen; Moleküle wie BTE und TCNE werden von Donor-Lösungsmitteln kräftig solvatisiert, was Senkung des Energieniveaus bedeutet. Mit solchen Solvenzien kann es zu einem nivellierenden Effekt auf die Aktivierungsenergie kommen.

OSHIMA¹⁰³⁾ untersuchte kürzlich in unserem Arbeitskreis die Sol-

vensabhängigkeit der Cycloadditionskonstante im System Butylvinylether mit cis- und trans-BTE. Die Ergebnisse seien hier cursorisch angeführt, soweit im Zusammenhang mit meiner Arbeit wichtig. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden anhand der UV-Extinktionsabnahme des EDA-Komplexes, zuweilen mit Hexamethylbenzol als Farbverstärker, gemessen. Da die Bildung des Zwitterions im genannten System irreversibel erfolgt, ist die Deutung der Solvensabhängigkeit hier besonders einfach. Infolge $k_C \gg k_D$ gilt: $k_{\text{exp}} = k_I$. Eventuelle Rotationen des Zwitterions beeinflussen das Geschwindigkeitssystem gar nicht, da alle Folgereaktionen "im Schatten" des Aktivierungsberges der Zwitterion-Bildung stattfinden. Auf die Frage, ob der EDA-Komplex des BTE am "toten Ende" auftritt oder Zwischenstufe ist, sei hier nicht eingegangen.

Aus Tab. 21 entnimmt man für trans-BTE einen Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten $k(\text{CH}_3\text{CN})/k(\text{C}_6\text{H}_{12})$ von 4900 und für cis-BTE den kleineren Quotienten von 850. Da cis-BTE im Gegensatz zum trans-Isomeren ein kleines Dipolmoment ($0.3 \text{ D}^{54})$ besitzt, ist die Polaritätszunahme im Aktivierungsvorgang der Zwitterion-Bildung kleiner als bei trans-BTE. Dies mag der Grund für den etwas geringeren Solvenseinfluß sein.

Das System TCNE + Butylvinylether spricht ähnlich wie trans-BTE auf die Zunahme der Lösungsmittel-Polarität an⁸²⁾. Unterschiedlich ist aber die funktionelle Abhängigkeit $\log k = f(E_T)$. Die lineare Beziehung von $\log k$ mit dem Polaritätsparameter E_T von REICHARDT¹⁰¹⁾ ist für trans- und cis-BTE viel schlechter erfüllt als für TCNE und BTF; die Regressionsanalyse lehrt dies. Aus

Tab. 21. Geschwindigkeitskonstanten des trans- und cis-BTE an Butylvinylether in verschiedenen Solvenzien bei 25°C

Lösungsmittel	$E_T^{101)}$	$D_\pi^{104)}$	$10^5 k_2 (M^{-1} s^{-1})$		$\frac{k_{cis}}{k_{trans}}$
			trans-BTE	cis-BTE	
Acetonitril	46.0	-0.440	1010	1390	1.4
Benzonitril	42.0	-0.398	350	935	2.7
Tetrahydrofuran	37.4	0.639	69.9	146	2.1
Essigester	38.1	0.289	48.1	144	3.0
1,2-Dichlor-ethan	41.9	-1.22	39.7	131	3.3
Methylenchlorid	41.1	-1.30	17.8	53.9	3.0
o-Dichlorbenzol	38.1	-	17.4	44.7	2.6
Benzol	34.5	0	6.0	11.5	1.9
Mesitylen	33.1	-	3.6	5.1	1.4
Chloroform	39.1	-1.56	3.4	10.3	3.0
CCl_4	32.5	-	0.30	1.7	5.7
Cyclohexan	31.2	-	0.20	1.6	8.0

den Regressionsgeraden erhält OSHIMA nachfolgende Steigungen und k-Quotienten:

	BTF ¹²⁾	TCNE ⁸²⁾	t-BTE	c-BTE
$k(CH_3CN) / k(C_6H_{12})$	200	4400	1900	850
Steigung	0.17	0.25	0.22	0.19
Korrelationskoeffizient	0.933	0.969	0.890	0.852

OSHIMA erzielte eine viel bessere Korrelation, als er neben E_T noch den $D_\pi^{104)}$ -Parameter in die Funktion einbezog. $D_\pi = \log k_{Benzol} - \log k_{Solvens}$ beziehen sich auf die 1,3-dipolare

Cycloaddition des TCNE mit Diphenyldiazomethan. D_{π} drückt die Hemmung der Reaktion infolge Solvatation des TCNE mit nucleophilen Lösungsmitteln aus.

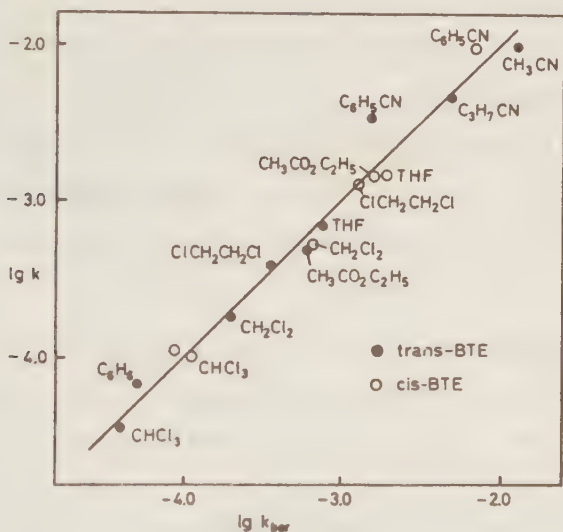


Abb. 16. Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $\log k_2$ des trans- und cis-BTE mit Butylvinylether von den berechneten $\log k_{ber}$

In der sehr guten Zweiparameter-Korrelation (Abb. 16) wird $\log k_2$ mit $\log k_{ber}$ verglichen; die Berechnung gründet sich auf folgende Gleichungen als Ergebnis der Regressionsanalyse:

$$\text{trans-BTE} \quad \log k_{ber} = 0.238 E_T + 0.761 D_{\pi} - 12.5$$

$$\text{cis-BTE} \quad \log k_{ber} = 0.291 E_T + 0.792 D_{\pi} - 14.1$$

Die Normierung verrät den prozentualen Einfluß der beiden empirischen Parameter. D_{π} ist zu 41 % bei trans- und zu 46 % bei

cis-BTE am Solvenseinfluß beteiligt. Der E_T -Parameter spricht vornehmlich auf die Elektrophilie und die H-Brücken-Donoraktivität des Solvens an und geht hier mit 59 % bzw. 54 % in die Gleichung ein. Leider standen D_π -Werte nur für 8 Lösungsmittel (Tab. 21) zur Verfügung. Wie wirkt sich nun die Konfiguration des BTE auf die Geschwindigkeitskonstante aus? Aus Tab. 21 ersieht man, daß cis-BTE schneller reagiert als trans-BTE, aber $k_{\text{cis}}/k_{\text{trans}}$ schwankt von 1.4-3.3 ohne erkennbare Beziehung zu k_2 und den Solvensparametern; lediglich in CCl_4 und Cyclohexan wurden Quotienten von 5.7 bzw. 8.0 erreicht.

Es ist kein Widerspruch, daß cis-BTE etwas rascher reagiert als trans-BTE, aber von der Lösungsmittelpolarität weniger beeinflusst wird. In Kap. 2.2 wurde gezeigt, daß cis-BTE um 1.6 bis 2.0 kcal/mol energetisch höher liegt als trans-BTE; dieser Unterschied wird vermutlich in den Zwitterionen kleiner sein.

Tab. 22. Geschwindigkeitskonstanten k_2 verschiedener Akzeptoren gegenüber Butylvinylether bei 25°C

	$10^4 k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$			
	trans-BTE	cis-BTE	TCNE	BTF
Acetonitril	101	139	2706	≥ 1200000
Methylenchlorid	1.8	5.4	352	140000

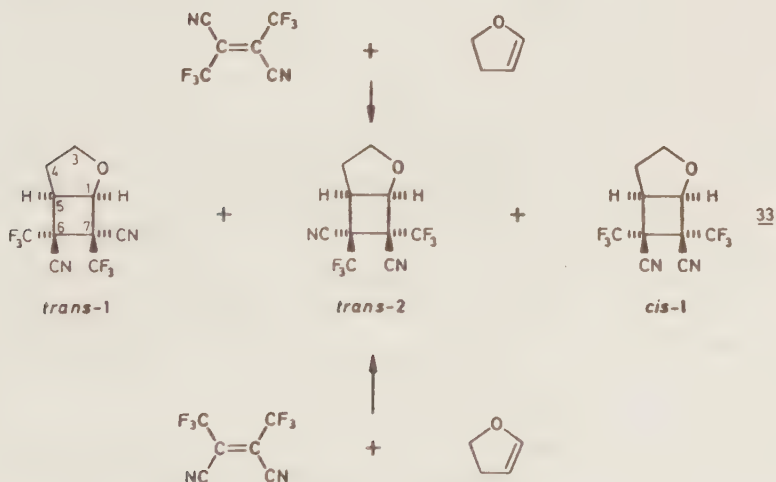
Schließlich ist noch der Vergleich der k -Werte des BTE mit denen des TCNE und BTF von Interesse (Tab. 22). Die geringere Stabilisierung des Carbanion-Teils im Zwitterion ist für die verminderte Aktivität des BTE verantwortlich. Bei den TCNE- und BTF-Additionen enthält das Zwitterion die Maleodinitril-Anion-

Gruppe, was bessere Stabilisierung des Akzeptorteils bedeutet. Zur Begründung der Vorrangstellung des BTF sei auf BRÜCKNER¹²⁾ verwiesen.

Der dargelegte Zusammenhang zwischen Solvens-Polarität und Reaktionsgeschwindigkeit gibt summa summarum im Lichte obiger Ausführungen der Annahme eines zwitterionischen Intermediates eine zusätzliche Stütze.

4.2. 2,3-Dihydrofuran

Schema 5



Die BTE-Isomere reagierten bei Raumtemperatur mit 2,3-Dihydrofuran (Schema 5) langsamer als mit einfachen Vinylethern. Dabei ist cis-BTE etwa um Faktor 2 schneller als trans-BTE. Die ¹⁹F-NMR-Standard-Analyse zeigte für die Reaktion von 0.8 M trans-BTE mit 1.3 Äquiv. Enolether in Methylenchlorid nach 14 Tagen 97 % Umsatz (= Ausbeute) an; für 1 M cis-BTE wurden nach 14 Ta-

gen 87 & 33 erreicht. Versuche mit weniger als 1 Äquivalent Dihydrofuran lieferten, vielleicht bedingt durch teilweise Polymerisation des Enolethers, geringere Ausbeuten.

Die Cycloaddukte - farblose Öle nach Destillation - bestanden aus drei Isomeren, die bei den Versuchen mit trans- oder cis-BTE in unterschiedlichem Mengenverhältnis anfielen (Tab. 23). Beim vierwöchigen Aufbewahren der Cyclobutane 33 in Methylenchlorid wurde weder Rückspaltung noch Isomerisierung beobachtet. Die Frage nach der Dissoziation der Zwitterionen läßt sich noch nicht mit Sicherheit beantworten. Während der Reaktion des trans-BTE blieb das Isomerenverhältnis weitgehend konstant. Dagegen wurde beim cis-BTE im Verlauf der Umsetzung eine stetige Veränderung zugunsten der trans-Cyclobutane beobachtet. Diese ging einher mit einer Isomerisierung des eingesetzten cis-BTE. Schon lange vor Reaktionsabschluß wurde das cis,trans-Gleichgewicht des BTE erreicht. Eine merkwürdige Beobachtung: Auch nachträglich zugesetztes cis-BTE isomerisierte in Gegenwart des rohen Reaktionsgemisches. Aus diesem Grunde sollen nachfolgend nur die Produktverhältnisse zu Reaktionsbeginn, wo weitgehend isomerenreines BTE vorlag, besprochen werden.

Aus dem Produkt des cis-BTE wurde 33,cis-1 mit Schmelzpunkt 43.5-44.5°C durch Kristallisation rein erhalten. In Analogie zum Dihydrofuran-Addukt des TCNE⁸²⁾ wies im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 17) neben dem allgemeinen Verschiebungs- und Kopplungsmuster vor allem das Dublett des 1-H bei δ 4.93 mit $J = 7.0$ Hz auf die Cyclobutan-Struktur hin. Die ¹⁹F-Breitband-Entkopplung erbrachte keine Veränderung des Spektrums, womit das Produkt einer Substitution in Vinylstellung ausgeschlossen wurde.

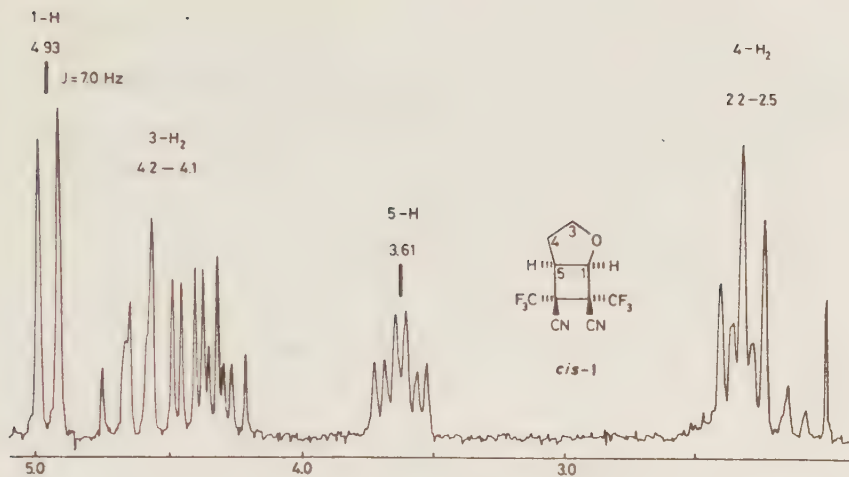
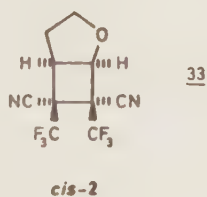
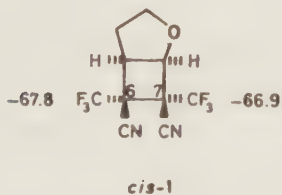
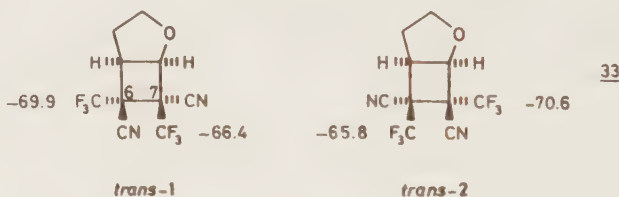


Abb. 17. ^1H -NMR-Spektrum von 33, *cis*-1 in CDCl_3 bei 94.1 MHz

Auch im ^{19}F -NMR-Spektrum trat keine J_{FH} -Kopplung zutage und der Habitus glich dem der einfachen Vinylether-Addukte. Aus der Quartett-Kopplung der CF_3 -Gruppen mit $J = 13.7$ Hz kann eine *cis*- CF_3 -Struktur abgeleitet werden. Doch welches *cis*-Isomer, *cis*-1 oder *cis*-2, liegt vor?



Die angegebenen ^{19}F -Verschiebungen von 33,cis-1 (-67.8 und -66.9) erlauben eine Zuordnung. Zwar sind sie bezüglich der CF_3 -Gruppen austauschbar, dennoch spricht die Größenordnung deutlich zugunsten von cis-1. Erinnern wir uns der "cis-Beziehungsanalyse" in Kap. 3.2! Hier wären nach Tab. 8 für die all-cis-Struktur in cis-2 Verschiebungen in der Größenordnung von -62 ppm (Durchschnittswert) zu erwarten, für trans-vic-Beziehung von Ether-Sauerstoff und 7- CF_3 dagegen -68.1 ppm.

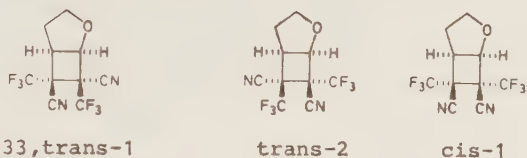


Die beiden weiteren Addukte müssen trans-ständige CF_3 -Gruppen enthalten, da im ^{19}F -NMR-Spektrum Singulets auftreten. Die abgebildeten 33,trans-Isomeren erlauben mangels sicherer Unterscheidung von Entschirmung durch Alkyl- oder Alkoxy-Rest (Kap. 3.2) - in beiden liegt eine cis-vic-Beziehung vor - keine Zuordnung aufgrund der cis-Beziehungsanalyse; eine Trennung und Reinisolierung gelang bei 33,trans-1 und trans-2 nicht. Ich bevorzuge die oben angegebenen Zuordnungen; sie erlauben eine sinnvolle mechanistische Deutung.

Der sterische Ablauf bei BTE/Dihydrofuran ist einfacher als bei Vinylethern, da hier die Donor-Rotation entfällt. Die Cyclobutane 33 enthalten vier Chiralitätszentren. Die Deskriptoren für die Stereochemie der zwitterionischen Zwischenstufe seien in der Reihe C-5, C-6, C-7, C-1 (spätere Cyclobutan-Positionen)

angeführt.

Tab. 23. Cycloaddition des trans- und cis-BTE mit 2,3-Dihydrofuran in Methylenchlorid bei Raumtemperatur (% Cyclobutan)



trans-BTE	44	23	33
cis-BTE	5	2	93

Aus Tab. 23 geht eine Konfigurationsverletzung von 33 % bei der Reaktion des trans-BTE hervor, dagegen nur 7 % beim cis-BTE. Dabei kann in der trans-Reihe nur das Zwitterion RRSiSi durch Akzeptor-Rotation das cis-Zwitterion RRReSi liefern (Abb. 18); auf RRSiSi geht also der gesamte Konfigurationsverlust zurück. Das trans-Zwitterion SRReSi liefert dagegen kein cis-2 als Produkt durch Rotation.

In der cis-Reihe liefert RRReSi den Rotationsanteil des Produkts; die Akzeptor-Rotation führt zum trans-Zwitterion RRSiSi. Die 2 % 33,trans-2 könnten der vollständigen Umwandlung eines cis-Zwitterions SRSiSi durch Rotation entstammen. Ich bin aber nicht sicher, ob die 2 % 33,trans-2 wirklich aus cis-BTE hervorgehen, da 0.002 mmol trans-BTE als Verunreinigung im Reaktionsgemisch vorhanden waren und 2 % trans-2 nur 0.001 mmol entsprechen. Diese Werte nähern sich dem Fehlerbereich der Analyse. Ich neige dazu, auch hier die Gesamtrotation allein dem Zwitterion RRReSi

zuzuordnen. Damit beläuft sich der Konfigurationsverlust in der *cis*-Reihe auf nur 5 %.

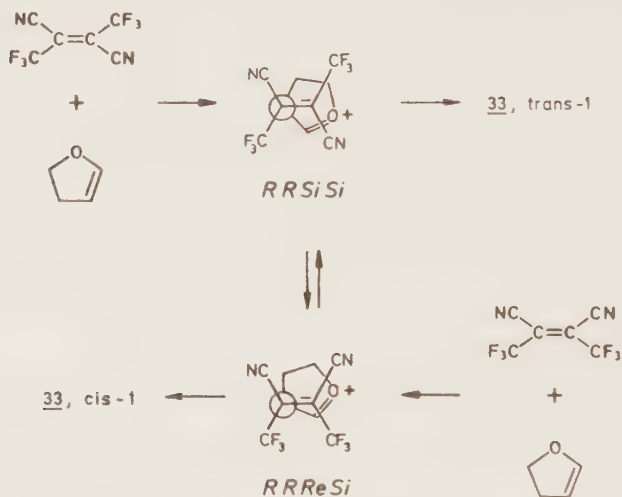


Abb. 18. Zum sterischen Ablauf der Cycloadditionen des *trans*- und *cis*-BTE an 2,3-Dihydrofuran

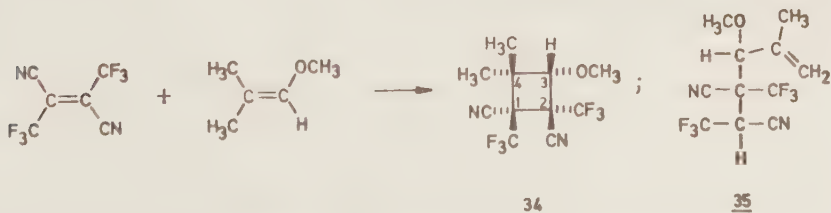
Aus den bevorzugten Zwitterionen der Abb. 18 entstehen somit 77 % Cycloaddukt in der Reaktion des *trans*-BTE und 98 % bei der Umsetzung des *cis*-BTE in Methylenchlorid. Die Bevorzugung des *RRSiSi*-Zwitterions ist wie in der Vinylether-Reihe mit geringerer konformativer und COULOMB-Spannung zu deuten. Das nicht abgebildete, quasi-ekliptische *SRReSi*-Zwitterion ist weniger günstig.

Weniger augenscheinlich ist diese Begründung für das *cis*-Zwitterion *RRReSi*, das für 98 % Cycloaddukt aus *cis*-BTE verantwortlich ist. Hier liegt ja die quasi-ekliptische Konformation vor! Der Grund der Bevorzugung ist vielleicht in sterischen Faktoren

anderer Art zu suchen. Beim RRReSi-Zwitterion stehen die schmalen CN-Gruppen den 4- und 5-CH₂-Gruppen des Oxonium-Rings gegenüber. Die relativ starre Ringstruktur verändert den Raumanpruch des Carboxonium-Teilstücks. Das SRSiSi-Zwitterion sollte eine stärkere van der WAALS-Abstoßung zwischen 7-CF₃ und 5gliedrigem Ring aufweisen. Es sei zugegeben, daß das Zusammenspiel der Faktoren noch nicht ganz klar ist.

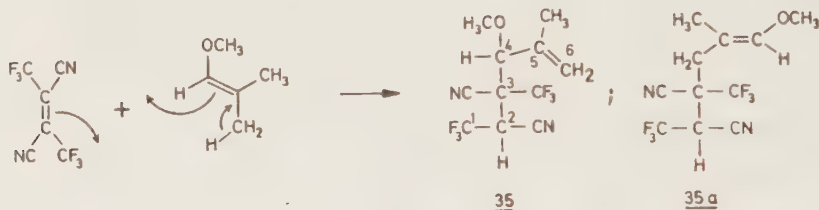
4.3. Isobutenylmethylether

Isobutenylmethylether reagierte mit trans-BTE in Methylenchlorid bei Raumtemperatur sehr langsam. Die Umsetzung in Acetonitril ließ nach 42 d im ¹⁹F-NMR-Spektrum ca. 35 % trans-Cyclobutan 34 neben wenig 35 und eine Vielfalt von Produkten erkennen. Aus dem öligen Rohprodukt wurden 4 % reines 34 mit Schmp. 74-75°C durch wiederholte Kristallisation gewonnen. Ließ man dagegen trans-BTE mit 2.2 Äquiv. Isobutenylmethylether ohne Lösungsmittel reagieren, so waren nach Reinigung durch zweimaliges Umkristallisieren 44 % 35 mit Schmp. 59.5-61°C isolierbar.



Anscheinend wird hier die 2+2-Cycloaddition im polaren Medium Acetonitril bevorzugt; im wenig polaren Enolether gewinnt dagegen die zu 35 führende En-Reaktion¹⁰⁵⁾ an Bedeutung. Dabei muß es sich nicht notwendig um den konzertierten Reaktionstyp han-

deln. BRÜCKNER¹²⁾ hat den aus BTF entstehenden En-Produkten eine gründliche Studie gewidmet.



Die Struktur von 34 geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 5) hervor. Mit einer Cyclobutan-Struktur stimmt insbesondere die Kopplungskonstante $J_{\text{FH}} = 2.0 \text{ Hz}$ zwischen cis-ständigen 1-CF₃ und 4-CH₃ überein (Kap. 3.1). Ein Substitutionsprodukt wird durch die Abwesenheit einer J_{FH} -Kopplung, wie sie zwischen 1-F₃ und 2-H in 35 auftreten sollte, ausgeschlossen. Ferner geht aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum die trans-Anordnung der Cyclobutan-CF₃ hervor. Das Quartett bei -64.5 ppm mit $J_{\text{FH}} = 2.0 \text{ Hz}$ ermöglicht die sichere Identifizierung der 1-CF₃-Resonanz. Aus der Entschirmung des 2-CF₃-Signals (-63.4 ppm) darf man auf eine cis-vic-Beziehung zur OCH₃-Gruppe schließen (Tab. 8).

Die Struktur von 35 wird in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten¹²⁾ der ³J_{FH}-Kopplung von 7.2 Hz zwischen 2-H und 1-F₃ belegt. Die terminale =CH₂-Gruppe wird durch zwei Tieffeld-Protonen um δ 5.5 belegt; damit wird 35a ausgeschlossen. Weitere Bestätigung brachte das ¹³C-NMR-Spektrum mit zwei Tieffeld-Resonanzen bei δ 124.9 und 136.5 für die olefinischen C-6 und C-5.

TCNE lieferte mit Isobutenylether im Gegensatz zu BTE nur 2+2-

Cycloaddukte. Für die geringere 2+2-Reaktivität des BTE könnte der größere Raumanspruch der CF_3 -Gruppe, verglichen mit der Nitrilfunktion, verantwortlich sein. Andererseits scheint BTE nicht genügend elektrophil zu sein, um eine formale Hydrid-Übertragung analog dem BTF¹²⁾ auszulösen; als Produkt wäre dabei 35a zu erwarten.

4.4. Methylpropenylether

4.4.1. Cyclobutane als 1:1-Addukte

Methylpropenylether (MP) reagierte mit BTE (Tab. 25) deutlich langsamer als die einfachen Vinylether. Auch hier wurden sowohl Cyclobutane 36 als auch 1:2-Addukte gebildet. Dabei traten letztere nur bis zu 1 % in den Reaktionen des cis-BTE auf; trans-BTE dagegen führte zu 15-16 % 1:2-Addukt, wenn man annähernd äquimolare Mengen einsetzte. Die Deutung der 1:2-Addukte gründet sich auf die Analogie zu den Methylvinylether-1:2-Addukten (Kap. 5) in Habitus und Verschiebung der CF_3 -Gruppen im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Tab. 24. Cyclobutane aus BTE und Methylpropenylether (MP) bei Raumtemperatur

Reaktanten	Reinausbeute nach 25 d	Solvens	Umsatz nach Reaktionszeit	
trans-BTE + trans-MP	53 %	CH_2Cl_2	≤ 1 %	3 h
trans-BTE + cis-MP	54 %	CH_2Cl_2	11 %	4 h
cis-BTE + trans-MP	78 %	ohne	12 %	4 h
cis-BTE + cis-MP	71 %	ohne	10 %	10 min

Die Roh- und Reinausbeuten an Cyclobutanen (Tab. 24) blieben durchweg unter denen der Alkylvinylether-Addukte, bedingt durch Homopolymerisation des Enolethers¹⁰⁶⁾ bei den langen Umsatzzeiten.

Die Cycloaddukte des cis-BTE enthalten untergeordnet trans-Addukte, entstanden durch eine vorausgehende katalytische Isomerisierung des cis- zum trans-BTE. Bei der Umsetzung des cis-BTE mit trans-MP beobachtete man:

Reaktionszeit	4 h	3 d	25 d
% trans im BTE	1	26	93

Ähnlich hoch waren die Isomerisierungsraten im System cis-BTE + cis-MP. trans-BTE isomerisierte ebenfalls, allerdings in geringem Maß. Aus diesem Grunde wurden zur Beurteilung des stereochemischen Ablaufs bevorzugt die Produkte bei niedrigen Umsätzen herangezogen; hier war die Isomerisierung des BTE nur gering.

Der gleiche Grund ließ es ratsam erscheinen, niedrige Umsatzzeiten zur Beurteilung der relativen Reaktivitäten der geometrischen Isomere heranzuziehen. Der letzten Spalte der Tab. 24 läßt sich entnehmen, daß der Methyl-cis-propenylmethylether reaktiver ist als das trans-Isomere. Wie gegenüber einfachen Vinylethern dürfte auch hier cis-BTE rascher als trans-BTE in die Cycloaddition eintreten; daß trans-BTE nur in CH_2Cl_2 -Lösung eingesetzt werden konnte, erschwerte den Rückschluß.

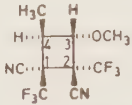
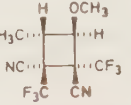
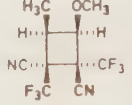
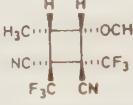
STEINER⁸²⁾ fand eine um den Faktor 1.2 höhere Geschwindigkeitskonstante bei der Reaktion des TCNE mit Methyl-cis-propenylether, verglichen mit den trans-Enolethern in Essigester; BTF¹²⁾ reagierte im gleichen Solvens mit Ethyl-cis-propenylether 1.3mal schneller als mit dem trans-Isomeren. Aus Tab. 21 wissen wir

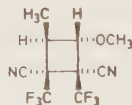
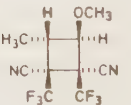
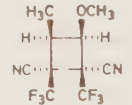
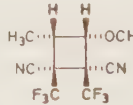
andererseits, daß cis-BTE mit Alkylvinylethern etwa doppelt so schnell wie trans-BTE reagiert. Hier zeigte nunmehr die trans, trans-Kombination die geringste Reaktionsgeschwindigkeit, die cis,cis-Variante dagegen die höchste, während die beiden "gemischten" Systeme eine Mittelstellung einnahmen. Eine Rückspaltung der Cyclobutane war nicht nachweisbar.

Es ist möglich, daß die Dissoziation der Zwitterionen für die erwähnte "katalytische" Isomerisierung des BTE verantwortlich ist. Auch als ich den BTE- und MP-freien Eindampfdruckstand von Cycloadditionsversuchen erneut mit cis-BTE versetzte, isomerisierte das letztere in zwei Tests nach 18 Tagen zu 25 % bzw. nach 10 Tagen zu 29 %. Der Reaktionsweg dieser Isomerisierung bedarf weiterer Untersuchung. Die Enoether blieben unter den Reaktionsbedingungen einige Tage stabil, bildeten jedoch später Polymere.

Die Produktverhältnisse der gebildeten Cyclobutane (Tab. 25) erlauben Rückschlüsse auf den sterischen Ablauf. Wegen teilweiser Signalüberlappung ist die quantitative ^{19}F -NMR-Analyse der Acht-Komponenten-Gemische weniger genau als die der Vierstoff-Systeme aus Alkylvinylethern. Es handelt sich durchweg um kinetische Produktsteuerung. Weder bei der Ölvakuum-Destillation noch bei mehrwöchigem Aufbewahren änderten sich die Isomerenverhältnisse in den Cyclobutan-Gemischen. Würde gar eine Rückspaltung der Cyclobutane in die Reaktanten stattfinden, sollte BTE über die rasche DIELS-ALDER-Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien nachweisbar sein; entsprechende Tests fielen negativ aus.

Tab. 25. Cycloadditionen des BTE mit Methylpropenylether in Methylenchlorid bei Raumtemperatur (rel. % Cyclobutane 36)

					
BTE	Enol ether	<i>trans, trans-1</i>	<i>trans, trans-2</i>	<i>trans, cis-1</i>	<i>trans, cis-2</i>
<i>trans</i> + <i>trans</i>		39	34	1	5
<i>trans</i> + <i>cis</i>		—	—	4	47
<i>cis</i> + <i>trans</i>		2	3	1	1
<i>cis</i> + <i>cis</i>		—	—	49	3

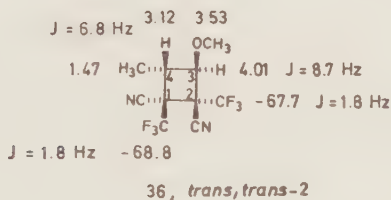
					
		<i>cis, trans-1</i>	<i>cis, trans-2</i>	<i>cis, cis-1</i>	<i>cis, cis-2</i>
<i>trans</i> + <i>trans</i>		14	—	2	5
<i>trans</i> + <i>cis</i>		—	—	—	49
<i>cis</i> + <i>trans</i>		3	88	—	2
<i>cis</i> + <i>cis</i>		—	2	15	31

Für das System *cis*-BTE + *trans*-Enolether mußten aus Gründen der Meßgenauigkeit Produktverhältnisse nach langen Reaktionszeiten ausgewertet werden; bei 11 und 12 % Umsatz entfielen 97 % bzw. 94 % auf 36,*cis,trans-2* in Versuchen ohne Solvens oder in Methylenchlorid. Zwei reine Cyclobutane wurden nach Umkristallisation erhalten: 36,*trans,trans-2*, Schmp. 80-81°C, aus dem Versuch *trans*-BTE + *trans*-Enolether und 36,*cis,trans-2*, Schmp. 54.5-55°C, aus dem System *cis*-BTE + *trans*-Enolether.

Bei der Bezeichnung der Stereoisomeren wird zuerst die Konfiguration im Akzeptor-Teil, dann die des Donor-Teils im Cyclobutan genannt. Von den vier Kombinationen, *trans,trans* bis *cis,cis*, gibt es jeweils Paare von Diastereomeren. Hier liegt der Fall größter Komplexität vor, da der Cyclobutanring vier Chiralitäts-

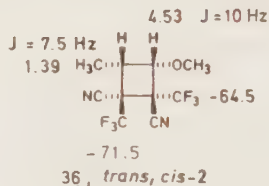
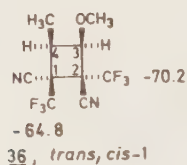
zentren birgt. Die erwarteten acht racemischen Diastereomeren treten alle auf. Für die Formulierung der acht Racemate wurde in Tab. 25 jeweils die (1S)-Struktur gewählt; trans,trans-1 wird also mit (1S,2S,3S,4R) wiedergegeben.

4.4.2. Struktur der acht Cyclobutane



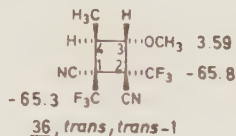
Wenden wir uns zunächst Struktur und Stereochemie der Addukte zu! Das Cyclobutan 36,trans,trans-2 zeigt den erwarteten Habi-
 tus im ^1H -NMR-Spektrum, jedoch ist $J_{3,4} = 8.7 \text{ Hz}$ nicht aussage-
 fähig für cis- oder trans-Konfiguration des Enolether-Teils;
 im viergliedrigen Ring ist die Regel $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ häufig durch-
 brochen⁹¹⁾. Dagegen würde man für 1- CF_3 und 3- CH_3 eine cis-vic-
 Kopplung durch den Raum von 2 Hz erwarten, die hier nicht in Er-
 scheinung tritt. Daher müssen 1-CN und 4- CH_3 cis-vicinal ange-
 ordnet sein. Die trans-Konfiguration des BTE-Teils ersieht man
 aus dem kleinen $^5J_{\text{F,F}} = 1.8 \text{ Hz}$; die Quartetts sind im ^{19}F -NMR-
 Spektrum teilaufgelöst. Solche kleinen $^5J_{\text{FF}}$ -Kopplungen, über das
 Bindungssystem von trans- CF_3 -Gruppen vermittelt, sind bekannt⁶⁵⁾.
 Die konfigurative Beziehung zwischen Donor- und Akzeptor-Teil-
 stück erfährt man schließlich aus den ^{19}F -NMR-Verschiebungen.

Zwar ist die Zuordnung der CF_3 -Gruppen vertauschbar, dennoch sind beide zu wenig entschirmt, um cis-vicinal bezüglich CH_3 oder OCH_3 zu stehen (vgl. Tab. 8). Die chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{F}} = -67.7$ und -68.8 sind gut vereinbar mit der mäßigen Entschirmung durch cis-1,3-Beziehung von CF_3 mit OCH_3 bzw. CH_3 . Nur die Struktur 36,trans,trans-2 erfüllt diese Forderungen.

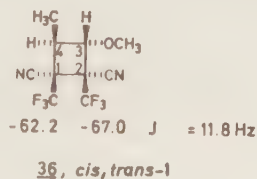
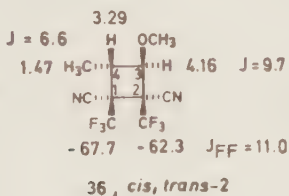


Die Isomeren 36,trans,cis-1 und trans,cis-2 sind cis-konfiguriert im Donorteil. Da beide nicht isoliert wurden, ist der Satz der ^1H -NMR-Daten wegen Überlappung unvollständig. In beiden Verbindungen zeigen weit auseinanderliegende CF_3 -Singulets stark unterschiedliche sterische Umgebung an, und zwar je eine CF_3 im erwarteten Bereich für 1,2- + 1,3-cis-Beziehung (-64.8 und -64.5); die zweite ist jeweils frei von Kontakt-Entschirmung (-70.2 und -71.5). Dies ist nur mit trans-Akzeptor- und cis-Donor-Stereochemie vereinbar, jedoch wie ordnet man die konfigurative Beziehung der Teilstücke zu? Hier hilft die Kopplung über den Raum weiter. Nur die 1- CF_3 bei -64.8 ppm von trans,cis-1 zeigt eine nicht aufgelöste Verbreiterung im ^{19}F -NMR-Spektrum, wogegen trans,cis-2 nur CF_3 -Singulets und keine Quartett-Aufspaltung der 4- CH_3 durch cis-vic-Kopplung über den Raum aufweist. Daher müssen 1- CF_3 und 4- CH_3 für trans,cis-1 cis-vicinal angeordnet sein. Auch in 36,trans,cis-2 führt die cis-Nachbarschaft von 2- CF_3 und 3- OCH_3 zur Tieffeld-Verschiebung der CF_3 (-64.5).

Unterschiedliches Merkmal ist somit nur die F,H-Kopplung zwischen 1-CF₃ und 4-CH₃, die in trans,cis-2 auftritt. Die ¹H-NMR-Verschiebungen leisteten zur Zuordnung keinen Beitrag.



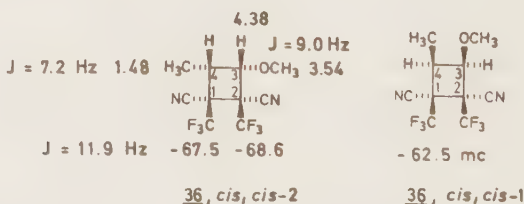
Ein viertes, im Akzeptor-Teil trans-konfiguriertes Stereoisomer ist das 36,trans,trans-1. Eine sichere Zuordnung der einzelnen CF₃-Gruppen war hier nicht möglich, denn beide erscheinen als verbreiterte Singulets. Die ähnlichen ¹⁹F-NMR-Verschiebungen weisen auf eine entschirmende Umgebung; der Größenordnung nach muß sie einer cis-vic-Beziehung für beide CF₃-Gruppen zugeordnet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches war nur das OCH₃-Singulett bei δ 3.59 zuzuordnen.



Dem zweiten kristallinen Cyclobutan 36 wies ich die Konfiguration cis,trans-2 zu. Die ¹⁹F-Quartetts zeigen die cis-vic-Kopplung über den Raum; die Verschiebungen sind denen von 21,cis-1 (-68.9 und -62.6, Kap. 4.1.3) verblüffend ähnlich. Die 1-CF₃-Gruppe wird durch die cis-vic-Beziehung zu 2-CF₃ entschirmt;

es bedarf für die 2-CF₃ einer zusätzlichen cis-vic-CH₃- oder -OCH₃-Beziehung, um δ_F -62.3 zu erklären. Eine Kopplung über den Raum zwischen 1-CF₃ und 4-CH₃ wird im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet. Der $\delta(3\text{-H})$ -Wert ist für 36,cis,trans-2 (4.16) höher als für 36,trans,trans-2 (4.01). Auch die $\delta(3\text{-H})$ der Cyclobutane 21 von entsprechendem räumlichem Bau weisen einen gleichartigen Unterschied auf: 21,cis-1 4.69, 21,trans-2 4.49. Man diagnostiziert daraus eine stärker entschirmende Wirkung von cis-vic-CF₃ + trans-vic-CH₃) auf das 3-H, verglichen mit (trans-vic-CF₃ + cis-vic-CN).

Auch in 36,cis,trans-1 findet man das Akzeptor-Teilstück cis-konfiguriert. Der Habitus des ¹⁹F-NMR-Spektrums entspricht dem des vorstehenden Diastereomeren; die Unterschiede in δ - und J-Werten sind gering. Eine starke Verbreiterung des 1-CF₃-Quartetts bei δ -62.2 - im Gegensatz zu den scharfen Signalen der 2-CF₃ bei δ -67.0 - weist auf die cis-Nachbarschaft zur Methylgruppe hin. Eine Zuordnung der ¹H-NMR-Signale im Isomerengemisch gelang nicht.



Die Verschiebungen des Stereoisomeren 36,cis,cis-2 ähneln denen von 21,cis-2. Die geringe Entschirmung und ähnlichen δ -Werte der CF₃-Quartetts sind mit beidseitiger cis-vic-H-Umgebung erklärbar. Die Abwesenheit einer cis-vicinalen ⁵J_{FH}-Kopplung

im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 1-CF_3 und 4-CH_3 bestätigt die Zuordnung. Verglichen mit 36,trans,trans-2 (3-H bei δ 4.01), erscheint das 3-H in 36,cis,cis-2 bei tieferem Feld, nämlich bei δ 4.38. Dies ist wohl vor allem dem hochfeld-verschiebenden Einfluß des cis-vic-4- CH_3 in trans,trans-2 zuzuschreiben. Eine statistische Analyse des $\delta(3\text{-H})$ von 51 3-Alkoxycyclobutanonen lehrte, daß cis-2- CH_3 den δ -Wert um 0.37 vermindert, trans-2- CH_3 dagegen ohne Einfluß ist¹⁰⁷).

Die gleichläufige Orientierung des Enolether-Teils in cis,cis-1 wiederum muß zu höchstmöglicher Entschirmung der CF_3 -Gruppen führen. Die nahezu identischen $\delta(\text{CF}_3)$ führen zu einem ^{19}F -Spektrum höherer Ordnung analog 40,cis (Kap. 4.7), wobei die starke Tieffeld-Verschiebung auf die cis-vic-Substituenten des Donor-Teils zurückgehen. ^1H -NMR-Verschiebungen waren im Gemisch nicht zuzuordnen.

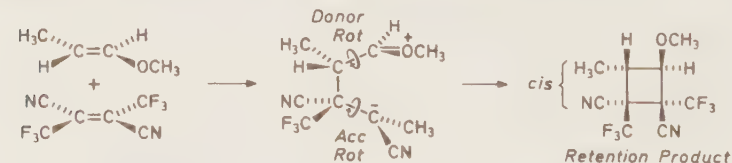
Die Festlegung der Konfigurationen der acht Isomeren des Cyclobutans 36 erreicht nicht die gleiche Sicherheit wie die der vier Cyclobutane 21, die sämtlich rein erhalten wurden. Dennoch wird keine andere Zuweisung den mechanistischen Erwägungen, die sich an den sterischen Ablauf knüpfen, so gut gerecht wie die vorstehende.

4.4.3. Mechanistische Analyse des sterischen Ablaufs

Untersuchen wir jetzt den stereochemischen Verlauf bei den Reaktantenpaaren! In Tab. 26 sind die Produkte aus Tab. 25 nach Konfigurationserhaltung und -verlust geordnet. Der Vergleich der dritten und vierten Spalte verrät die weit größere Beteiligung

der Rotation im Akzeptor-, verglichen mit der im Donor-Teil. Besonders hoch ist die Akzeptor-Inversion bei den Cycloadditionen des Methyl-*cis*-propenylethers (49 und 52 %). Dagegen sind bei den Versuchen mit Methyl-*trans*-propenylether die Anteile der Cycloaddition unter Retention an Akzeptor und Donor mit 73 % und 91 % sehr hoch. Bei den Cyclobutanen 21 überwogen die Produkte mit *cis*-ständigen 2-CF₃- und 3-OCH₃-Gruppen. Hier bei 36 ist der Vorzug weniger regelmäßig (Tab. 25); 46, 47, 91 und 20 % bei den vier Reaktanten-Paaren. Es sind die hinsichtlich van der WAALS-Repulsion weniger günstigen Vertreter.

Tab. 26. Cycloadditionen des BTE und Methylpropenylethers bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂; Aufschlüsselung der Diastereomere 36 nach mechanistischen Merkmalen (% 1:1-Cycloaddukt)



BTE	Enol ether	Retention at Acc and Donor	Inversion only Acc	Inversion only Donor	Inversion Acc + Donor
<i>trans</i>	+ <i>trans</i>	73	14	6	7
<i>trans</i>	+ <i>cis</i>	51	49	—	—
<i>cis</i>	+ <i>trans</i>	91	5	2	2
<i>cis</i>	+ <i>cis</i>	46	52	2	—
		Inversion Acc, total	Inversion Donor, total	via Zwitterion OCH ₃ /CF ₃ <i>cis</i>	First bond CN/CH ₃ <i>cis</i>
<i>trans</i>	+ <i>trans</i>	21	13	56	44
<i>trans</i>	+ <i>cis</i>	49	—	96	96
<i>cis</i>	+ <i>trans</i>	7	4	94	94
<i>cis</i>	+ <i>cis</i>	52	2	64	36

In Abb. 19 ist das Reaktionsschema für alle vier Reaktanten-Paare unter Bildung der primären gauche-Zwitterionen wiedergegeben.

Die NEWMAN-Projektionen sollen uns verstehen helfen, welche Zwitterionen bevorzugt werden (Abb. 19).

Bei der Bildung des Zwitterions werden zwei Chiralitätszentren kreiert. Deren Konfiguration wollen wir in der Reihenfolge C-1, C-4, gefolgt von den Deskriptoren der zweidimensionalen Chiralität für C-2 und C-3, benennen. Übersichtlichkeitshalber sei in Abb. 19 die Enantiomeren-Serie der racemischen Zwitterionen durchgängig mit Si-Konfigurationen am CH_3O -tragenden Zentrum C-3 wiedergegeben. Die Paare von Zwitterionen entstehen dann durch Vertauschen von "oben" und "unten" im Akzeptor-Molekül, woraus alle Deskriptor-Variationen folgen.

Am Beispiel des Paares trans-BTE + trans-MP seien die Daten der verschiedenen Spalten in Tab. 26 erläutert.

Die gauche-Zwitterionen RSSiSi und SSReSi entstehen primär unter Retention an Donor- und Akzeptor-Teil; ihr Ringschluß führt zu 36,trans,trans-1 und trans,trans-2 (Tab. 25), die zu 39 % und 34 % anfielen. Das entspricht 73 % Retention an Akzeptor und Donor (zweite Spalte der Tab. 26). Der "echte" Retentionsanteil ist geringer, wenn man Mehrfachrotationen berücksichtigt; alle ungeradzahligen 180° -Rotationen tragen zur Inversion und die geradzahligen zur Retention bei.

Die Inversion am Akzeptor-Ende des primären Zwitterions RSSiSi kommt durch eine ungerade Zahl von 180° -Rotationen zustande; sie liefert durch Ringschluß 14 % cis,trans-1. Durch vertikale Verschiebung in Tab. 25 findet man, daß die Akzeptor-Rotation von SSReSi zu cis,trans-2 ungenutzt bleibt. Damit erhält man 14 % "nur Akzeptor-Rotation" in Spalte drei der Tab. 26. Die

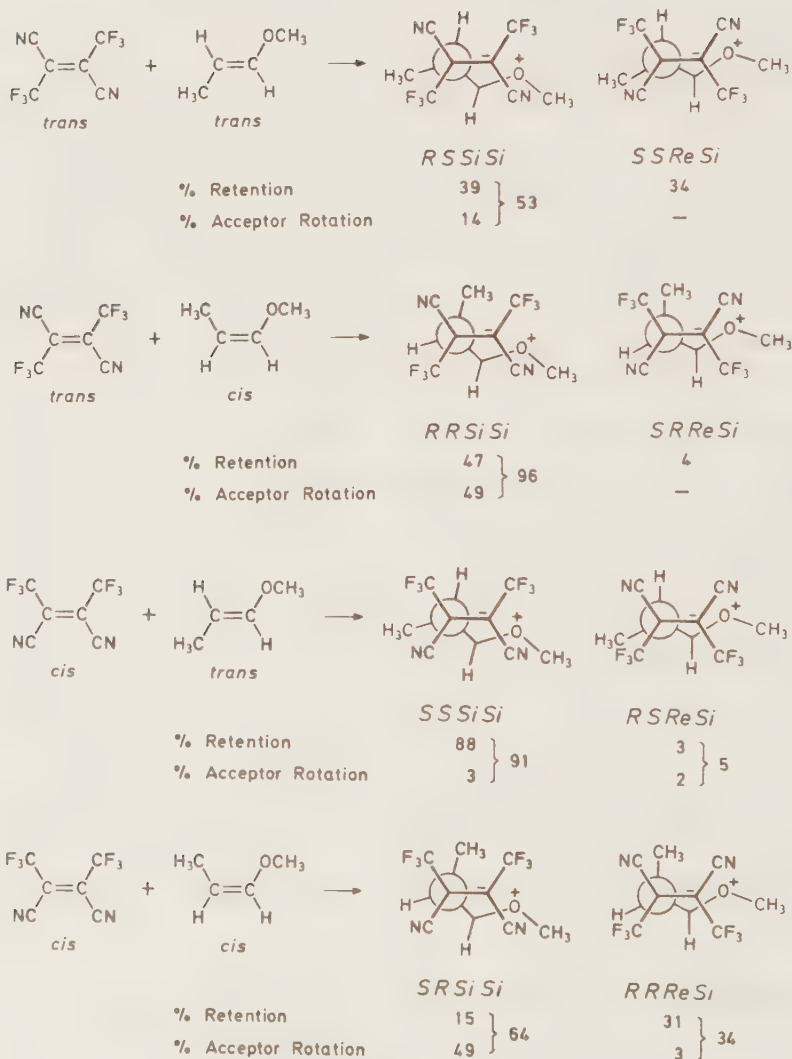


Abb. 19. gauche-Konformationen der primär entstehenden Zwitterionen aus BTE und Methylpropenylether in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

vierte Spalte "Inversion, nur am Donor" ergibt sich aus der Summe der Addukte trans,cis-1 (1 %) und trans,cis-2 (5 %). Die Produkte der Donor-Inversion findet man in Tab. 25 durch horizontale Verschiebung zum jeweils übernächsten Glied. Die beiden Cyclobutane cis,cis-1 und cis,cis-2, im Paar trans + trans zu 2 % bzw. 5 % auftretend, sind das Ergebnis von Akzeptor- und Donor-Rotation: 7 % in der fünften Spalte der Tab. 26.

Die Inversion in der Donor- und Akzeptor-Hälfte beinhaltet eine ungerade Zahl von 180°-Rotationen im Donor- und Akzeptor-Teil des Zwitterions, z.B. wird aus RSSiSi das Zwitterion RSReRe - das Enantiomere SRSiSi ist in Abb. 19 illustriert - gebildet; 2 % cis,cis-1 gehen daraus hervor. Analog bildet sich aus dem primären Zwitterion SSReSi über SSSiRe ($\cong$ RRRSi in Abb. 19) 5 % cis,cis-2. Man erhält also den Zahlenwert 7 % in der fünften Spalte der Tab. 26 als Summe von cis,cis-2 und cis,cis-1. Die "Gesamtinversion am Akzeptor" in der siebten Spalte beinhaltet alle Akzeptor-Rotationen, also die Summe der dritten und fünften Spalte. Analog verfährt man mit der Gesamtinversion am Donor (achte Spalte Tab. 26). Die cis-Anordnung von 2-CF₃ und 3-OCH₃ (neunte Spalte) findet man in Tab. 25 zu (39 % trans,trans-1 + 5 % trans,cis-2 + 2 % cis,cis-1 =) 56 %; sie wird in Spalte 9 der Tab. 26 wiedergegeben.

Bei allen vier Reaktanten-Systemen läuft, wie erwähnt, die Akzeptor- der Donor-Rotation den Rang ab. Bei trans-BTE + cis-MP wurde sogar keine Donor-Inversion beobachtet, wenn man die vereinfachte Betrachtungsweise mit Vernachlässigung der Mehrfachrotation übt.

In Kap. 4.1.5 erfuhren wir, daß die bevorzugten gauche-Zwitterionen eine cis-Konfiguration von OCH_3/CF_3 an den geladenen Termini (SiSi oder ReRe) aufweisen. Gemäß Tab. 26 trifft dies auch für die Reaktionen des Methylpropenylethers zu. Die vier Reaktantenpaare in Abb. 19 reagieren zu 53, 96, 91 und 64 % über primär gebildete (SiSi)-Zwitterionen; der Vorzug ist also bei den "gemischten" Systemen erheblich größer als bei trans + trans und cis + cis. Die genannten Zahlenwerte addieren sich für die Paare von Zwitterionen in Abb. 19 - von einer Ausnahme abgesehen - nicht auf 100 %; es wird nur der Anteil aufgeführt, der unter Retention oder Akzeptor-Inversion den Ring schließt. Für das System trans + trans sind das 39 + 14 % im Falle des RSSiSi- und 34 % in dem des SSReSi-Zwitterions. Aber auch 1 % trans,cis-1 und 2 % cis,cis-1 sind durch Donor- bzw. Akzeptor + Donor-Inversion aus dem RSSiSi-Zwitterion entstanden. Alle (1R,4S)-Cyclobutane müssen aus trans + trans über dieses SiSi-Zwitterion hervorgehen, d.s. 56 %. Diesen Zahlenwert findet man in der neunten Spalte der Tab. 26 eingetragen. Über SSReSi - 2-CN und 3-OCH₃ cis-ständig - werden dagegen gebildet: 34 % trans,trans-2 + 5 % trans,cis-2 + 5 % cis,cis-2 = 44 %.

Warum ist der Vorrang der Systeme trans + cis und cis + trans für die Bildung des SiSi-Zwitterions (96 und 94 % in der neunten Spalte, Tab. 26) so auffallend? Eine augenfällige Erklärung bietet die Betrachtung der gauche-Wechselwirkungen in der neu geschlossenen Bindung des primären Zwitterions, wiederum am System trans-BTE + trans-MP exemplifiziert. Die konformative Situation mit CF_3/CH_3 in den Zwitterionen RSSiSi und SSReSi wäre ähnlich, wenn der diedrische Winkel in den Zwitterionen mit 60°

dem Minimum an konformativer Spannung entsprechen würde. Wie in Kap. 4.1.5 ausgeführt, erlaubt das COULOMB-Potential in RSSiSi eine bessere Annäherung an den 60° -Winkel als in SSReSi , das sich der ekliptischen Anordnung nähert (Abb. 19, erste Formelzeile). Da die repulsive Wechselwirkung CF_3/CH_3 wesentlich größer ist als die von CH_3/CN , konstatiert man für die Zwitterionen das Gegeneinander zweier Effekte: der Vorteil günstigerer diedrischer Winkel in RSSiSi wird mit dem Nachteil der gauche- CF_3/CH_3 -Beziehung erkaufte. Im SSReSi -Zwitterion ist die Abweichung vom 60° -Winkel stärker, aber die CF_3/CH_3 -Wechselwirkung weniger energie-verbrauchend. Diese Kompensation äußert sich im 56:44-Verhältnis, mit dem RSSiSi und SSReSi beteiligt sind.

Dem gleichen Antagonismus der beiden Effekte begegnet man bei den Zwitterionen SRSiSi und RRReSi im System $\text{cis} + \text{cis}$. Im Verhältnis 64:36 findet die Cycloaddition über diese Zwitterionen statt.

Die Abb. 19 lehrt, daß die beiden konformativen Phänomene in den "gemischten" Systemen nicht gegeneinander, sondern miteinander arbeiten. Aus $\text{trans-BTE} + \text{cis-MP}$ gehen die Zwitterionen RRSiSi und SRReSi hervor. Ersteres ist konformativ günstiger, im zweiten führt die Verminderung des diedrischen Winkels zur annähernd ekliptischen Wechselwirkung CF_3/CH_3 . Das Verhältnis 96:4 der Cycloadditionen über diese Zwischenstufen deutet auf $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.85 \text{ kcal/mol}$. Für das System $\text{cis} + \text{trans}$ ist mit 94:6 der Vorzug des SSSiSi -Zwitterions ähnlich groß.

In Tab. 26, zehnte Spalte (rechts unten), findet man den Anteil

an primären Zwitterionen mit cis-ständigen CN/CH₃ an den Zentren C-2/C-3 der Erstbindung; "cis-ständig" bedeutet dabei cis-vicinales Auftreten von 1-CN und 4-CH₃ in den Cycloaddukten, was günstiger ist als die cis-Nachbarschaft von 1-CF₃ und 4-CH₃. Aus trans + trans entsteht zunächst das Zwitterion SSR₂Si (+ 34 % trans,trans-2), daraus durch Donorrotation SSR₂Re (+ 5 % trans,cis-2) und SSSiRe (+ cis,cis-2) durch Akzeptor- und Donorrotation; in summa 44 %, wobei die Rotation zu SSSiSi (+ cis,trans-2) nicht genutzt wird. Analog liefert trans + cis zunächst RRSiSi (+ 47 % trans,cis-2), dann RRReSi (+ 49 % cis,cis-2), zusammen 96 %; die Rotationen zu RRSiRe (+ trans,trans-2) und RRReRe (+ cis,trans-2) werden hier nicht realisiert.

Zusammenfassend lernt man aus diesen Versuchen, daß sowohl Akzeptor- als auch Donor-Rotation stattfinden, im Gegensatz zu den Befunden von PROSKOW et. al.³²⁾. Der Widerspruch der "nur Akzeptor-Inversion" löst sich damit auf, wenngleich der Donor-Inversion geringeres Gewicht zukommt.

1. Alle acht gauche-Zwitterionen der Abb. 19 besitzen je vier gauche-Wechselwirkungen. Ungünstig sind diejenigen, bei denen die große CF₃-Gruppe an zwei gauche-Wechselwirkungen beteiligt ist: RSSiSi, RSReSi.

2. Um die COULOMB-Spannung minimal zu halten, nähern sich die vier Zwitterionen in der rechten Kolonne der Abb. 19 stärker der ekliptischen Konformation. Dies benachteiligt diese Zwitterionen besonders dann, wenn CF₃ in verstärkte Wechselwirkung mit CH₃ tritt: SRReSi, RSReSi.

Quantenchemische Rechnungen des Tetramethylens zeigen einen Vorzug der trans-Konformation, wie in Kap. 4.1.5 erwähnt. Man überzeugt sich leicht davon, daß die primäre Bildung von trans-Zwitterionen keine konsistente Erklärung des sterischen Ablaufs im vorliegenden Fall bietet. Die erfolgreiche Deutung gründet sich auf die Energieverhältnisse der gauche-Zwitterionen und bietet indirekt eine starke Stütze für deren Auftreten als Primärprodukte.

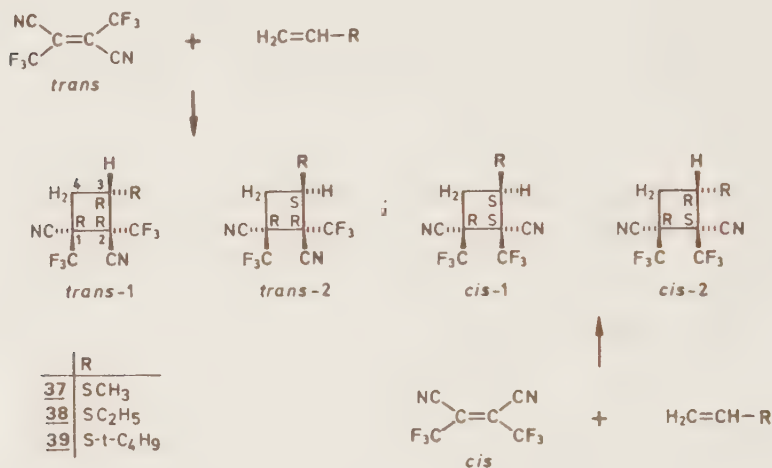
Es sei nicht verschwiegen, daß Detailfragen noch der Klärung harren. Man entnimmt der Tab. 26, daß der Prozentsatz der Zwitterionen, die Akzeptor-Inversion ("Inversion Acc total") eingehen, unterschiedlich und bei den Systemen mit trans-BTE mit 49 bzw. 52 % am höchsten ist. Einige Vernachlässigungen seien angeführt. Es ist bekannt, daß Enolether in s-cis- und s-trans-Konformation auftreten; einfache Vinylether bevorzugen die s-cis-Form (vgl. Kap. 4.6). Die hier wahrscheinliche Rückdissoziation der Zwitterionen wurde oben bereits erwähnt; sie kompliziert das Bild. Die Zahl der Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte ist sehr groß und macht das experimentelle Isomerenverhältnis der Cyclobutane zu einer komplexen Funktion.

4.5. Cycloaddukte mit Vinylsulfiden

PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS³²⁾ untersuchten die Reaktionen des t-Butylvinylsulfids mit trans- und cis-BTE. In beiden Fällen erhielten sie stereospezifisch Addukte. Die Bildung von trans-1 und trans-2 im 18:22-Verhältnis aus trans-BTE und die von cis-1 und cis-2 im 91:9-Verhältnis aus cis-BTE wurde beschrieben. Das

Hauptprodukt wurde jeweils kristallin erhalten; eine Konfigurationszuordnung wurde nicht versucht.

Schema 6



Methyl- und Propylvinylsulfide ergaben mit BTE analog den Vinyl-ethern 2+2-Cycloaddukte (Schema 6). Die Reaktionslösungen in Methylenchlorid verloren jedoch die orange Färbung nicht gänzlich. Die Natur der gefärbten Verunreinigungen ist unklar; möglicherweise werden untergeordnet Polymere gebildet. Aus beiden Reaktionen des trans-BTE erhielt man nach Destillation 84 % Reinaddukt. Das ölige Produkt bestand aus 8 % 37,trans-1 und 92 % 37,trans-2 beim Versuch mit Methylvinylsulfid und 11 % 38,trans-1 neben 89 % 38,trans-2 aus Propylvinylsulfid. Die Addukte erwiesen sich auch bei mehrwöchigem Aufbewahren als konfigurationsstabil.

Die Reaktionen des cis-BTE mit Methylvinylsulfid waren von starker und schneller Isomerisierung des Akzeptor-Olefins trotz großer Reinheit des Vinylsulfids begleitet. Nur wenig Addukt 37, cis-1 wurde dabei neben viel trans-Addukten gebildet. Ich kann nicht ausschließen, daß eine Verunreinigung des Vinylsulfids als Katalysator der cis,trans-Isomerisierung fungiert. Die Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

Die Konfigurationszuordnung erfolgte anhand der ^{19}F -NMR-Spektren wie bei den Addukten der Alkylvinylether in Kap. 4.1.3 und entspricht der in Schema 4. Tab. 7 (Kap. 3.2) verrät, daß in den Hauptprodukten aus trans-BTE Paare von CF_3 -Singulett mit sehr ähnlichen δ -Werten um -70 ppm - wie bei 21-trans-2 - auftreten; dies zeigt die Abwesenheit von entschirmenden cis-vic-Substituenten an. Die Nebenprodukte weisen je ein kräftig entschirmtes CF_3 -Singulett auf, das dem 2- CF_3 von trans-1 zugeordnet wird. Die von PROSKOW et al.³²⁾ angegebenen δ_{F} -Werte von 39 waren auf 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetrachlormethan bezogen und wurden von mir auf CFCl_3 -Standard umgerechnet. Die Werte schließen sich denen der von mir bereiteten Addukte (alle Daten in Tab. 7) eng an und lassen keinen Zweifel an der Zuordnung von trans-1 und trans-2, die von den amerikanischen Autoren³²⁾ nicht vorgenommen wurde.

Die Frage, warum Vinylsulfide im Gegensatz zu Vinylethern stereospezifisch reagieren, kann derzeit nicht beantwortet werden. Ist die geringere Stabilität des Sulfonium-Zwitterions, verglichen mit dem Oxonium-Zwitterion, verantwortlich? Ein höheres Energieniveau besagten Sulfonium-Ions sollte langsamere Bildung und raschere Cyclisierung zur Folge haben; $k_{\text{cycl}}/k_{\text{rot}}$ sollte

sehr groß sein.

Die Fakten belegen dies nicht. Nach OSHIMA¹⁰³⁾ reagierte Methylvinylsulfid in Benzonitril bei 25°C mit $10^3 k_2 = 6.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 1.5mal schneller als Ethylvinylether und n-Butylvinylsulfid war mit $10^3 k_2 = 12.9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dem n-Butylvinylether 3.7fach überlegen.

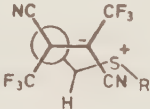
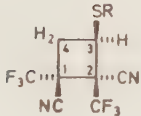
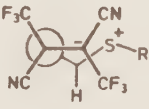
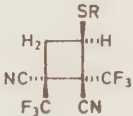
GRAF³⁴⁾ untersuchte die Donor-Rotation an cis- und trans-Propenyl- und 1-Butenylsulfiden bei der TCNE-Addition. Die Verletzung der Stereospezifität war bei den cis-Alkenylsulfiden etwas größer als bei den cis-Alkenylethern, während die trans-Alkenylsulfide deutlich weniger als die Ether rotierten.

Auch das höhere Energieniveau von Sulfonium- vs. Oxonium-Ionen hält der Nachprüfung nicht stand. Auf die ausführliche Diskussion bei BRÜCKNER¹²⁾, die neuere quantenmechanische Rechnungen einbezieht, sei verwiesen.

Dem Leser mag schon aufgefallen sein, daß 21,trans-1 und trans-2 aus trans-BTE + Methylvinylether im 53:20-Verhältnis neben 27 % cis-Addukten auftraten. Aus trans-BTE und Vinylsulfiden wurden dagegen die trans-2-Isomeren bevorzugt gebildet (Tab. 27). Die auftretenden Zwitterionen der trans-BTE-Reaktion fügen sich nicht in das Muster der bevorzugten gauche-Zwitterionen ein. Die Umsetzungen finden im wesentlichen über das SReSi-Zwitterion statt. Unter den von PROSKOW et. al.³²⁾ aus cis-BTE erhaltenen cis-Addukten überwiegt cis-1 dagegen noch stärker als im System cis-BTE + Methylvinylether. Die SSiSi-Zwitterionen sind also in der cis-Reihe für den Hauptanteil des Cycloadduktes verantwortlich.

Die Klärung muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Tab. 27. Cycloaddukte des trans-BTE mit Alkylvinylsulfiden in Methylenchlorid bei Raumtemperatur (rel %)

	 <i>R Si Si</i> ↓  <i>trans-1</i>	 <i>S Re Si</i> ↓  <i>trans-2</i>
R	<i>trans-1</i>	<i>trans-2</i>
CH ₃	8 %	92 %
C ₃ H ₇	11 %	89 %
C(CH ₃) ₃ ³²⁾	18 %	82 %

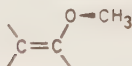
4.6. Zur Konfiguration der Enoether und Vinylsulfide

Methylvinylether stellt unter den Enoethern das meiststudierte Beispiel dar. Sein Konformeren-Gleichgewicht¹⁰⁸⁾ zugunsten der s-cis-Form ist lange bekannt. Über die Natur des zweiten Konformeren, ob s-trans oder gauche, wurde lange debattiert. Erst DURIG und COMPTON¹⁰⁹⁾ klärten das Problem zugunsten der gauche-Konformation mittels Analyse der Torsions-Vibrationen; die cis-Form ist um 1.15 kcal/mol vor gauche begünstigt und die Barriere der Umwandlung beträgt 6.3 kcal/mol. Molekularmechanische Rech-

nungen von ALLINGER et. al.¹⁰⁸⁾ führen zu guter Übereinstimmung.



s-cis



s-gauche

Der Übergang von Methyl- zum tert-Butyl-vinylether ist mit einer Erhöhung des Dipolmoments von 1.05 D auf 1.87 D verbunden¹⁰⁸⁾; ob dies auf ein Überhandnehmen der s-trans- oder gauche-Form zurückgeht, ist unklar¹¹⁰⁾.

Bei E- und Z-Propenylethern¹¹¹⁾ bestand bis 1982 noch keine Klarheit über die Konformation an der Ethergruppe. MM2-Rechnungen lassen für das E-Isomere 85/15 für s-cis- und gauche-Form vermuten, während das Z-Isomere an der Etherbindung gauche-Konformation haben soll¹⁰⁸⁾. Kern-OVERHAUSER-Messungen¹¹²⁾ an Methoxycycloheptatrien belegen eine Begünstigung der s-cis-Form um ca. 1 kcal/mol.

Bei Vinylsulfiden¹¹³⁾ scheint im Gegensatz zu den Vinylethern die gauche-Form bevorzugt zu werden. So weist etwa das Methylvinylsulfid als Hauptrotamer die nicht-planare gauche-Form auf. Welche Konsequenz hat nun dieser Exkurs für die OR- bzw. SR-Konformation im Zwitterion? Während der Zwitterion-Bildung nimmt der Doppelbindungs-Charakter der C-O-Bindung - und damit die Inversionsbarriere zwischen cis und trans - ständig zu. Das bei Raumtemperatur rasch eingestellte Gleichgewicht der Vinylether- oder Vinylsulfid-Konformere friert mit dem Übergang in das Zwitterion ein. Da über die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Konformere nichts bekannt ist, erlaubt auch das experimen-

telles Gleichgewicht der Konformere keine Aussage über das Verhältnis der cis- und trans-Oxonium-Strukturen auf der Zwitterion-Zwischenstufe. Der Einfachheit halber habe ich in den vorangegangenen Kapiteln die s-trans-Formulierung am Zwitterion gewählt. Beim Zwitterion aus BTE und 2,3-Dihydrofuran (Kap. 4.2) wird natürlich durch das Ringgerüst eine s-cis-Konformation am Oxonium erzwungen.

4.7. Dimethylketendimethylacetal

Die besondere Hydrolyseanfälligkeit¹¹⁴⁾ der Ketenacetale und -dithioacetale erforderte peinlich sauberes Arbeiten unter Schutzgas. Ester und Orthoester waren in den Ketenacetalen immer wieder nachweisbar. Erst die präparative Gaschromatographie erbrachte Acetal bzw. Dithioacetale frei von obigen Verunreinigungen.

GRAF³⁴⁾ konstatierte bereits die Stereospezifität der Reaktion des trans-BTE mit Dimethylketendimethylacetal mit vermuteter 0,5 %-Nachweisgrenze des "falschen" Addukts. In Ermangelung von reinem cis-BTE setzte GRAF ein 56:44-Gemisch von cis- und trans-BTE ein und erhielt ein 55:45-Gemisch des cis- und trans-Addukts; daraus wurde auch für diesen Fall Stereospezifität hergeleitet. Ich bin im Zweifel, ob damals bei der ¹H-NMR-Analyse die OCH₃-Signale korrekt zugeordnet wurden. Für das Gemisch wurde weder Mikroanalyse noch ¹⁹F-NMR-Spektrum gegeben. Auch die ⁵J_{FH}-Kopplung zwischen cis-vicinalen 4-CH₃ und 1-CF₃ blieb unerkannt.

Die orangeroten Lösungen von Dimethylketendimethylacetal und BTE reagierten schnell und quantitativ zu (2+2)-Cycloaddukten

(Abb. 21). Bei Raumtemperatur in Methylenchlorid verschwand die EDA-Komplex-Farbe des cis-BTE nach 47 min; trans-BTE reagierte mit 59 min ein wenig langsamer. Diese subjektive, halbquantitative Aussage ersetzt natürlich die kinetische Messung nicht. Erneut wird aber die höhere Reaktivität des cis-Olefins nahegelegt.

Die Reaktion des trans-BTE führte stereospezifisch zu reinem Cycloaddukt 40,trans (Nachweisgrenze 0.4 % cis-Addukt), das kristallin, Schmp. 153-153.5°C, isoliert wurde. Dagegen erhielt man aus cis-BTE Adduktgemische mit bis zu 10 % Konfigurationsverletzung. Nach 45 d in Methylenchlorid war das cis/trans-Verhältnis des Adduktgemisches unverändert; es liegt also kinetischer Reaktionsabschluß vor.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht hervor, daß die OCH_3 -Resonanzen beider Isomere bei δ 2.68 und 2.98 zusammenfallen. Nur je eine 4-CH_3 -Gruppe von 40,cis und trans weist die $^5\text{J}_{\text{FH}}$ -Kopplung durch den Raum auf, welche die cis-Beziehung anzeigt; die trans-ständigen CH_3 -Gruppen erscheinen als Singulets (Abb. 20). Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 40,cis stellen die sich teilweise überlappenden CF_3 -Quartetts ein A_3B_3 -System dar; die große $^5\text{J}_{\text{FF}}$ -Kopplung wird nur teilweise sichtbar.

Die ähnlichen Verschiebungen und Tieffeldwerte der CF_3 -Resonanzen beweisen im Rahmen der cis-Beziehungsanalyse, daß die cis-vic-Entschirmung des CF_3 durch CH_3 und die durch OCH_3 nur wenig verschieden sind. Die 2.0 und 2.9 ppm betragenden Unterschiede der δ_{F} -Werte von trans (-63.5 und -63.7) und cis (-60.6 und -61.7) spiegeln die unterschiedliche Entschirmung durch cis-vic-

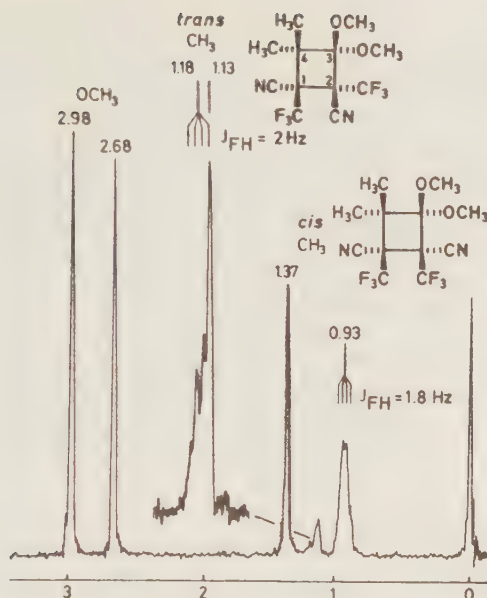
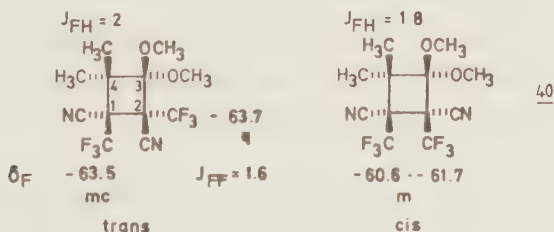


Abb. 20. ^1H -NMR-Spektrum der Cyclobutane **40**, *cis* und *trans*, aus *cis*-BTE in C_6D_6 bei 60 MHz



CN (**40**, *trans*) und *cis*-vic-CF₃ (**40**, *cis*). Die $^5J_{\text{FH}}$ -Kopplung in *trans* wird nicht aufgelöst; eine *trans*- $^5J_{\text{FF}}$ von 1.6 Hz bewirkt eine zusätzliche Aufspaltung, die 1-CF₃-Resonanz erscheint als nicht aufgelöstes Multipllett. Nicht zuletzt belegt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **40**, *trans* (Kap. 11.9) die Cyclobutan-Struktur der Addukte.

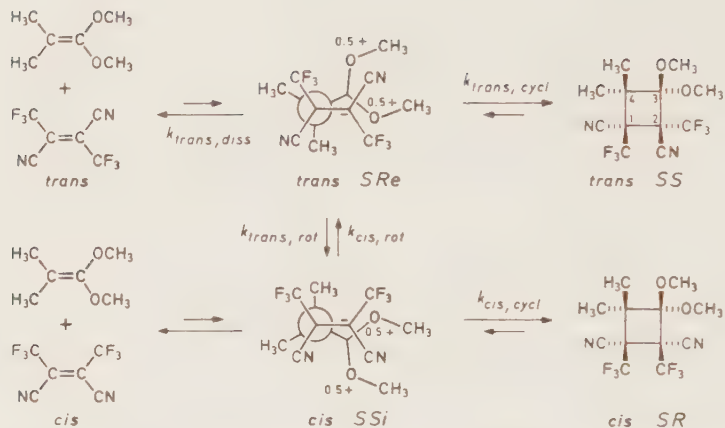


Abb. 21. Reaktionsschema für die Umsetzung des cis- und trans-BTE mit Dimethylketendimethylacetal

Den weiteren gezielten Versuchen sei das Formelschema (Abb. 21) mit den Zwitterionen und deren drei Reaktionsmöglichkeiten - Cyclisierung, Rotation und Dissoziation - vorangestellt. Versuche mit trans-BTE sind unergiebig; die beobachtete Stereospezifität mit Nachweisgrenze von 0.4 % bedeutet lediglich $k_{cycl}/k_{rot} > 250$ für das trans-Zwitterion SRe.

Die Versuche mit cis-BTE (Tab. 28, 29) wurden ohne NMR-Standard vorgenommen. Die Summe der CF_3 -Integrale von cis- und trans-BTE sowie trans- und cis-Cyclobutan wurde jeweils mit 100 % gleichgesetzt; so ergaben sich Umsatz und Isomerenverhältnisse. Während der Umsetzungen des cis-BTE mit überschüssigem Dimethylketen-dimethylacetal trat trans-BTE auf, das gegen Abschluß der Reaktion natürlich verschwand. Es entsteht also durch Rotation des SSi-Zwitterions dasjenige mit SRe-Konfiguration, das in Dis-

Tab. 28. Umsetzungen des cis-BTE mit 1.2-1.3 Moläquiv. Dimethylketen-dimethylacetal bei Raumtemperatur; ^{19}F -NMR-Analyse

Solvens	Zeit	Umsatz	BTE	Cyclobutan <u>40</u>	
	min	%	% trans	cis	: trans
CH_2Cl_2	18	94	18	91	9
	47	100	0	90	10
Benzol	60	84	5	92	8
	210	100	0	91	9
Cyclohexan	78	95	16	94	6
	174	99.6	22	94	6
	240	100	0	94	6

soziation und Cyclisierung eintritt; das aus der Dissoziation hervorgehende trans-BTE wird erneut vom Ketenacetal abgefangen und über das SRe-Zwitterion in 40,trans übergeführt. Das Zwitterion SRe rotiert nicht und dürfte vor SSi bevorzugt sein. Das cis,trans-Verhältnis der Cyclobutane 40 von 90:10 in Methylenchlorid beinhaltet also $k_{\text{cycl}}/k_{\text{rot}} = 9$ für das cis-Zwitterion SSi. Ob auch das Zwitterion SSi in eine Dissoziation zu den Reaktanten eintritt, wird nicht sichtbar, da SRe stereospezifisch cyclisiert. Die Dissoziation des trans-Zwitterions folgt aus den Versuchen mit cis-BTE (und umgekehrt).

Obwohl die Konzentrationen nicht ganz gleich waren, legen die Reaktionszeiten der Teilumsätze nahe, daß die Cycloaddition in Methylenchlorid rascher ist als in den weniger polaren Medien Benzol und Cyclohexan. Auch die Verletzung der Stereospezifität nimmt in der genannten Folge von 10 auf 6 % ab. Der trans-Gehalt

des BTE übersteigt bei Teilumsatz den des Cyclobutans erheblich. Daraus allein zu schließen, daß die Dissoziation des Zwitterions rascher ist als die Cyclisierung, ist nicht statthaft, da das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von cis- und trans-BTE nicht gemessen wurde. Die weniger reaktive Komponente - qualitativ das trans-BTE (s. oben) - reichert sich vorübergehend an und wird im letzten Teil der Umsatzkurve aufgebraucht.

Tab. 29. Umsetzungen des cis-BTE (Überschuß mit Dimethylketen-dimethylacetal in Methylenchlorid bei Raumtemperatur; ^{19}F -NMR-Analyse

cis-BTE Äquiv.	Zeit h	Umsatz %	BTE trans-Gehalt % µmol		Cyclobutan <u>40</u> cis:trans trans µmol		Q
1.1	1.2	100	25	20	91:9	62	0.32
1.7	0.9	100	17	63	93:7	36	0.57
3.0	2	100	8	10	94:6	3.7	2.7
4.7	2.5	95	5	17	97:3	2.6	6.5
5.1	0.7	89	3	13	96:4	3.6	3.6
5.1	1.4	93	4	17	96:4	3.8	4.5
5.1	2.9	97	5	21	97:3	2.9	7.2

Würde man einen sehr großen Überschuß cis-BTE mit Ketenacetal umsetzen, dann hätte das durch Rotation und Dissoziation entstandene trans-BTE keine Chance, erneut in die Reaktion mit Ketenacetal einzutreten. Das Verhältnis von trans-BTE zu trans-Cyclobutan am Ende der Reaktion wäre dann mit $k_{\text{diss}}/k_{\text{cycl}}$ des trans-Zwitterions SRe gleichzusetzen. Man kann sich diesem Ex-

trem nur nähern. Mit abnehmender Zahl der Äquivalente cis-BTE steigt die Chance des trans-BTE, in die Reaktion zurückzukehren und 40,trans zu bilden. Es gilt dann: $\text{trans-BTE}/\text{40,trans} < k_{\text{diss}}/k_{\text{cycl}}$. Das experimentelle Verhältnis $\text{trans-BTE}/\text{40,trans}$, in Tab. 29 mit Q bezeichnet, steigt in der Tat von 0.32 auf 7.2 an, wenn man von 1.1 zu 5.1 Äquivalenten BTE übergeht.

Die beachtlichen Fehlergrenzen der NMR-Konzentrationsbestimmung vereiteln hier eine detaillierte Analyse der Q-Werte. Beim Versuch mit 5.1 Äquivalenten BTE etwa bleibt unklar, warum die Summe von trans-BTE + 40,trans von 17 auf 24 μmol steigt, während der Umsatz von 89 auf 97 % zunimmt. Die Annahme ist aber wohl gerechtfertigt, daß $k_{\text{diss}}/k_{\text{cycl}} > 6$ für das trans-Zwitterion beträgt.

Verglichen mit dem System BTE + Methylvinylether, ist in den Zwitterionen aus BTE und Ketendimethylacetal der Schwerpunkt der positiven Ladung in die Mitte der O,O-Verbindungsline gerückt, während das Zentrum der negativen Ladung nach wie vor näher bei CN als bei CF_3 liegt. Warum wird die Rotationsbereitschaft der Akzeptor-Bindung von der Disubstitution am Donor-Terminus beeinträchtigt, verglichen mit der Anlagerung an Methylvinylether? Mit der Verteilung von zwei positiven Ladungen auf zwei O-Funktionen wird die Solvation geringer, aber die Bereiche der Kation- und Anionladung überlappen sich stärker in der Breite. Schon früher wurde die Wechselwirkung der Ladungszentren in solchen Zwitterionen mit einem Kontakt-Ionenpaar verglichen⁶⁾. Die größere "Kontaktfläche" hier, verglichen mit dem Zwitterion aus Methylvinylether, retardierte vielleicht die Ro-

tation in stärkerem Maße. Die Annäherung an die ekliptische Konformation begünstigt die Cyclisierung unter Retention.

Warum ist das trans-Zwitterion weniger rotationsbereit als das cis-Zwitterion? Beide haben eine nahezu ekliptische CF_3/CH_3 -Wechselwirkung. Vermutlich ist es nur die van der WAALS-Repulsion der cis-vic- CF_3 -Gruppen, die eine Rotation im Akzeptor-Teil begünstigt.

Bei den Zwitterionen aus trans-BTE und Methylvinylether war eine Dissoziation nicht nachweisbar (keine cis,trans-Isomerisierung des unverbrauchten BTE). Warum unterliegt hier das SRe-Zwitterion der Dissoziation > 6mal schneller als dem Ringschluß? Vermutlich ist dies eine Folge des höheren Substitutionsgrades des Cyclobutan-Abkömmlings: hier okta- statt des penta-substituierten aus Vinylether. Die Cycloadditions-Enthalpie dürfte hier geringer sein als im Fall des Vinylethers.

Mit der besseren Ladungsverteilung im Zwitterion aus dem Ketenacetal und der stärkeren van der WAALS-Repulsion im oktasubstituierten Cyclobutan 40 sollte sich der Energieabstand zwischen Zwitterion und Cyclobutan vermindern, verglichen mit dem Energieprofil der Cycloaddition des Methylvinylethers. Dort gab es in Acetonitril noch keine cis,trans-Isomerisierung der Cyclobutane. Die Cyclobutane 40,cis und trans äquilibrieren in Acetonitril bei Raumtemperatur langsam zum 7:93-Verhältnis. Ausgehend von 40, das cis:trans = 41:59 enthielt, sank der cis-Gehalt in 145 Tagen auf 12 % ab und erreichte 7 % nach fast 400 Tagen (Abb. 22).

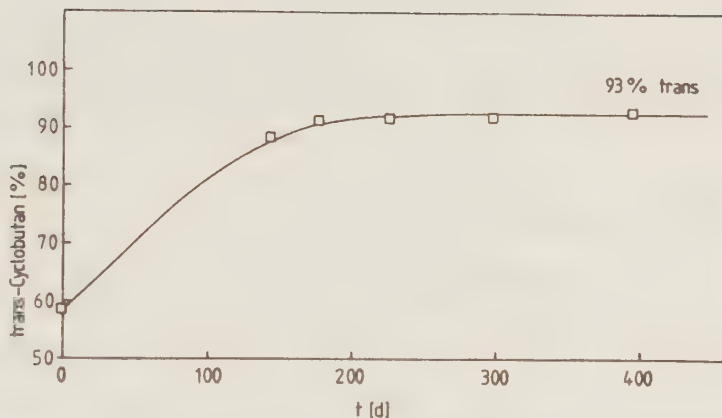


Abb. 22. Isomerisierung eines Gemisches der Cyclobutane 40 in Acetonitril bei Raumtemperatur

Bereits in Methylenchlorid war geringe Isomerisierung nachweisbar. Ein 90:10-Gemisch wies nach 94 Tagen cis:trans = 86:14 auf. ZTE wurde nicht in solchen Lösungen beobachtet; das Energiegefälle der Cycloaddition ist noch ausreichend groß.

Kurz sei noch auf erfolglose Hydrolyse-Versuche der Acetal-Gruppe von 40 eingegangen. Bei den Cyclobutanen 40 gelang die Hydrolyse in schwefelsaurer Dinitrophenylhydrazin-Lösung nicht. Schließlich versuchte ich, das intermediäre Zwitterion in Methanol abzufangen. Die methanolische Lösung eines 90:10-Gemisches von 40, cis und trans wandelte sich zwar in 125 Tagen in das 45:55-Verhältnis der Cycloaddukte um, zeigte aber wenig andere Produkte.

Auch STEINER⁸²⁾ gelang es nicht, die offenkettigen Acetale aus

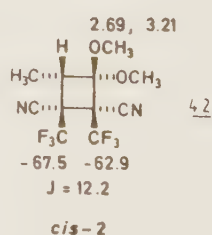
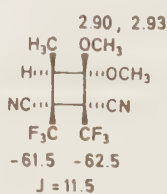
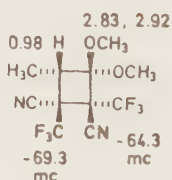
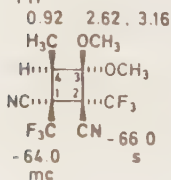
TCNE, Vinylether und Alkohol zu hydrolysieren; er machte den hohen Elektronenzug der CN-Gruppen dafür verantwortlich. Cyclobutane¹¹⁵⁾ aus Acrolein oder Acrylnitril und Ketendiethylacetal hydrolysieren dagegen bereitwillig in schwefelsaurer Lösung zum Keton.

4.8. Methylketendimethylacetal

4.8.1. Ergebnisse und Strukturermittlung

BTE reagierte mit Methylketendimethylacetal (Abb. 23) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur sekundenschnell; die rote EDA-Komplex-Farbe war kaum erkennbar. In konzentrierter Lösung wird die Exothermie der Reaktion an leichter Erwärmung deutlich. Die Cyclobutane wurden quantitativ gebildet (¹⁹F-NMR-Standard-Analyse); teilkristalline Addukte wurden zu 93 % aus trans-BTE und zu 94 % aus cis-BTE isoliert. Sie bestanden aus den Cyclobutanen 42, trans-1 und trans-2 im Falle des trans-BTE und aus einem Gemisch aller vier Adduktisomere beim cis-BTE. Angesichts der leichten cis,trans-Isomerisierung (s. unten) wurde eine Trennung und Isolierung der Addukte nicht versucht.

$J_{FH} = 1.9$



Bei der Konfigurationszuordnung der Cyclobutane unterscheidet man wie gewohnt anhand der großen F,F-Kopplung über den Raum zwischen cis- und trans-Addukten: $^5J_{FF} = 11.5$ und 12.2 Hz bei cis-1 und cis-2. Alsdann gibt die cis-Beziehungsanalyse Auskunft über die relative Konfiguration zum Donor-Teil. Da die CF_3 -Gruppe durch cis-vic- CH_3 und $-OCH_3$ nahezu gleich stark entschirmt wird, muß das Addukt mit $\delta(CF_3) = -64.0$ und -66.0 die trans-1-Konfiguration haben; die stärkere Entschirmung des 1- CF_3 ($\delta -64.0$) rührt von der zusätzlichen cis-1,3-Wechselwirkung mit OCH_3 her. In 42, trans-2 ist die 1- CF_3 mit $\delta -69.3$ nur wenig entschirmt, und zwar lediglich durch cis-3- OCH_3 . Ferner erwarten wir bei der 1- CF_3 in trans-1 eine Quartett-Aufspaltung durch die $^5J_{HF}$ -Kopplung über den Raum. Sie äußert sich im ^{19}F -NMR-Spektrum in einer Signalverbreiterung und fehlt erwartungsgemäß bei trans-2. Letzteres wies eine kleine, nicht aufgelöste Fluor/Fluor-Kopplung über das Bindungssystem auf. Eine Bestätigung der Zuordnungen, auch für die cis-Addukte, ist in der Lage des weiter unten besprochenen thermodynamischen Gleichgewichtes zu sehen; die sterisch meist-gehinderten Addukte treten in Mindermenge auf.

Bei den cis-Cyclobutanen bieten jeweils beide CF_3 -Verschiebungen Information für die Zuordnung. Die Quartetts von cis-1 ($\delta -61.5$ und -62.5) weisen erwartungsgemäß die größtmögliche Entschirmung auf: jede CF_3 -Gruppe wird durch zwei cis-vic-Substituenten und eine cis-1,3-Beziehung entschirmt. In cis-2 dagegen verfügt die 1- CF_3 über einen cis-vic-Nachbarn weniger; $\delta(1-CF_3) = -67.5$ zeigt die erwartete Entschirmung (Tab. 8). Der 2- CF_3 (-62.9) kommt eine cis-vic- CF_3 und eine cis-vic- OCH_3 zu, aber keine 1,3-cis-Beziehung.

Tab. 30. Umsetzungen des BTE mit Methylketendimethylacetal in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur (rel% Cycloaddukt)

Solvens	BTE Moläquiv.				
		trans-1	trans-2	cis-1	cis-2

cis-BTE

C ₆ H ₁₂	0.46	8	4	73	15
C ₆ H ₁₂	1.6	6	5	75	14
CH ₂ Cl ₂	0.68	9	3	72	16
CH ₂ Cl ₂	5.0	9	3	72	16

trans-BTE

CH ₂ Cl ₂	0.66	74	26	≤ 1	≤ 1
CH ₂ Cl ₂	1.3	73.5	26.5	≤ 1	≤ 1

In Tab. 30 sind Umsetzungen mit BTE als Unterschuß- und Überschußkomponente wiedergegeben. Man erkennt keinen bzw. keinen signifikanten Unterschied zwischen diesen beiden Varianten. Dieses Ergebnis könnte im Sinne einer schnellen Cyclisierung der Zwitterionen ohne Rückspaltung interpretiert werden. Eine starke Stütze dafür lieferte die Reaktion mit überschüssigem cis-BTE in Methylenchlorid; der BTE-Überschuß fand sich nach Reaktionsabschluß in nur wenig verminderter Isomerenreinheit (vgl. Kap. 11.10.2). Bei den Umsetzungen des cis-BTE in Cyclohexan machte sich eine gewisse Rückspaltung bemerkbar; der Gehalt an trans-BTE stieg von 0.6 % zu Beginn auf 2 % nach 5 min. Nach 26 bzw. 48 Stunden wies das überschüssige BTE trans-Gehalte von 11 und 15 % auf.

In Methylenchlorid erlitten die cis-Cyclobutane schon vor der ^1H -NMR-Messung Isomerisierung. Aus diesem Grunde verfolgte man die Umsetzungen mit cis-BTE im Bereich von 0.9 bis 13.6 min und extrapolierte auf $t = 0$, um das echte kinetische Produktergebnis zu erhalten (vgl. Abb. 25). Die nachträgliche Isomerisierung bei den Produkten aus trans-BTE erwies sich als langsamer; die Addukt-Verhältnisse blieben zwischen 0.5 min und 1 h konstant. In Cyclohexan war die Cyclobutan-Isomerisierung wesentlich langsamer als in Methylenchlorid (vgl. Kap. 11.10.2).

Die Rückspaltung der Cyclobutane (Tab. 31) lehrt, daß auch die Zwitterion-Bildung reversibel ist. Das entstandene BTE wurde mit 2,3-Dimethylbutadien abgefangen, wobei das in Kap. 6 beschriebene DIELS-ALDER-Addukt auftrat. Auch im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigten BTE-Signale die Rückspaltung an.

Tab. 31. ^{19}F -NMR-Analyse der Rückspaltung der Cycloaddukte 42 aus Methylketendimethylacetal trans-BTE in Lösung bei Raumtemperatur

Lösungsmittel	Zeit (h)	BTE (%)
Cyclohexan	1	-
Methylenchlorid	0.5	Spur trans
Acetonitril- D_3	1	2 (trans)
	21	3 (trans; Spur cis)
	140	5 (trans:cis 95:5)
	289	7 (trans:cis 96:4)

4.8.2. Diskussion des sterischen Ablaufs

Die mit der Lösungsmittel-Polarität zunehmende Rückspaltungsrate (Tab. 31) ist als Hinweis auf die zwitterionische Zwischenstufe zu werten. Gleiches gilt für den etwas größeren Konfigurationsverlust bei der Cycloaddition des *cis*-BTE in Methylencchlorid (14 %) gegenüber Cyclohexan (11-12 %) in Tab. 30.

Die stereospezifische Reaktionsweise des *trans*-BTE erklärt sich wie im vorangegangenen Kapitel: der Übergang der Zwitterionen *SRR π* und *SSR π* in die stärker gehinderten *cis*-Zwitterionen *SRSi* und *SSSi* (Abb. 23) scheint kinetisch gebremst zu sein; der Ringschluß erfolgt schneller. Im ^{19}F -NMR-Spektrum eines Gemischs waren 6 % *cis*-2 sehr gut erkennbar; ich schätze die Nachweis-

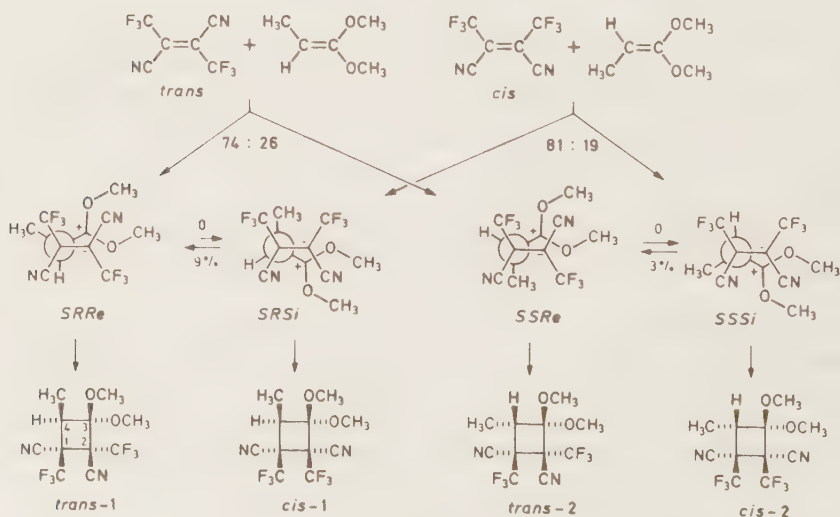


Abb. 23. Reaktionsschema für die Umsetzungen des *trans*- und *cis*-BTE mit Methylketendimethylacetal

grenze der 42-cis-Isomeren auf 1 %. Im kinetisch gesteuerten Addukt aus trans-BTE wurden cis-1 und cis-2 nicht mehr gesehen (Tab. 30).

Andererseits bietet die Rotation den cis-Zwitterionen SRSi und SSSi eine gewisse sterische Entlastung; mit 14 % ist die Rotationsrate etwas höher als in der Dimethylketen-dimethylacetal-Reihe (10 %). Aus der 9- bzw. 3-proz. Rotation der Abb. 23 berechnet man (vgl. auch Tab. 33) $k_{\text{cycl}}/k_{\text{rot}} = 8$ für das Zwitterion SRSi und 5.3 für SSSi. Weit interessanter ist, daß gerade die sterisch weniger günstigen Zwitterionen mit der Erstverknüpfung SR jeweils die Hauptprodukte stellen, also vor SS um $\Delta\Delta G^\ddagger = 0.6$ bzw. 0.8 kcal/mol bevorzugt werden. Gibt es doch im gauche-SR-Zwitterion die konformative Wechselwirkung von CF_3 mit CH_3 , die in gauche-SS fehlt bzw. vermindert ist (Abb. 23). Muß man folgern, daß hier die trans-Zwitterionen (Abb. 24) primär gebildet werden? Bei diesen tritt in der SS-Form die störende Wechselwirkung auf, während die SR-Konfiguration davon frei ist. Diese Erklärung erfordert die nur schwer begreifliche Konfigurationserhaltung am freistehenden Akzeptor-Ende. Warum sollte die 2,3-Bindung beim Ringschluß soviel rascher rotieren als die 1,2- und 3,4-Bindung? An der 1,2-Akzeptor-Bindung bleibt ja die Konfiguration beim Versuch mit trans-BTE voll erhalten. Die quantenmechanischen Rechnungen (Übersichten^{6,12}) lehren, daß die "through-bond-Wechselwirkung" tatsächlich erhöhte 1,2- und 3,4-Rotationsbarrieren zur Folge hat; allerdings hängt die Höhe dieser Barriere fast grotesk von der verwendeten Näherungsmethode ab. Andererseits konstatiert man Donor- und Akzeptor-Rotationen bei 2+2-Cycloadditionen.

Die Frage ist, warum bei der Anlagerung des trans-BTE an cis- und trans-Propenylmethylether zu 21 % bzw. 49 % Akzeptor-Rotation stattfindet, hier dagegen nicht.

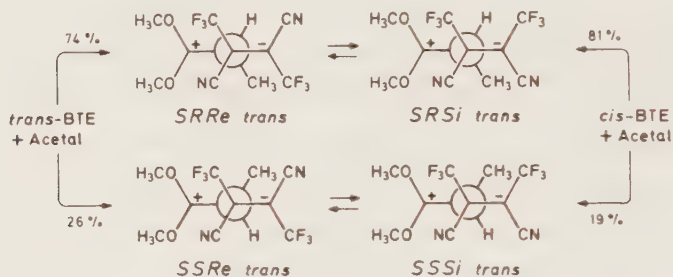
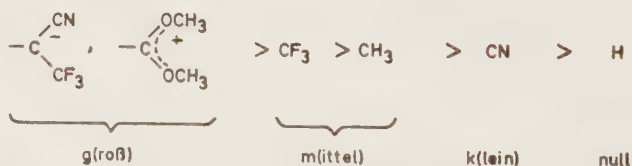


Abb. 24. trans-Konformationen der Zwitterionen bezüglich der großen terminalen Reste

Es bedarf eines detaillierten Vergleichs der gauche-Konformationen (Abb. 23) - der Einfachheit halber voll als gauche betrachtet - und der trans-Konformationen (Abb. 24) der zwitterionischen Zwischenstufen. Die fallende Größenordnung der Substituenten an der neuen 2,3-Bindung verlangt einige Anmerkungen.



Trigonale C-Funktionen haben kleine Konformationsenergien (axial/äquatorial am Cyclohexan): CO_2CH_3 1.27, CO_2H 1.35 vs. CH_3 1.70 und CF_3 2.1 kcal/mol. Mit der Übernahme einer Ionenla-

ung wird Ansteigen der Energie infolge Solvation beobachtet:
 CO_2^- 1.92 kcal/mol.

Ausgehend vom Akzeptor-Terminus findet man im Uhrzeigersinn die in Tab. 32 angegebenen gauche-Wechselwirkungen von Substituenten, die zur Erhöhung der Energieniveaus beitragen. Tatsächlich sind die trans-Zwitterionen ein wenig günstiger als die gauche-Formen: gm + gk (SR trans) ist vorteilhafter als gg + mm (SR gauche) und gk + mm (SS trans) ist besser als gg + mk (SS gauche). Allerdings sind die Unterschiede nicht so groß, daß sie nicht von der geringeren "COULOMB-Spannung" der gauche-, verglichen mit den trans-Zwitterionen, überkompensiert werden könnten.

Tab. 32. gauche-Wechselwirkungen der Substituenten an der 2,3-Bindung der Zwitterionen aus trans- und cis-BTE mit Methylketen-dimethylacetal

Zwitterion	gauche-	gauche-	SR vs. SS	
	Wechselwirkungen	vs. trans-ZW.	gauche	trans
SR gauche	km, mm, mg, gg	gg, mm	mm	
SR trans	gm, mk, kg, gm	gm, gk		mk
SS gauche	gm, mk, mg, gg	gg, mk	gm	
SS trans	kg, gm, mm, mg	gk, mm		mm

trans-BTE vereinigt sich mit dem Acetal zu den Zwitterionen SRRe und SSRe im 74:26-Verhältnis, während cis-BTE die Wege zu SRSi und SSSI im Verhältnis 81:19 betritt. Findet dies in den Substituenten-Wechselwirkungen eine Erklärung? Wieder streicht man

aus deren Liste in Tab. 32 diejenigen, die in beiden verglichenen Zwitterionen vorkommen. Übrig bleibt für die gauche-Zwitterionen: mm (SR) besser als gm (SS), und für die trans-Zwitterionen: mk (SR) besser als mm (SS). In beiden Fällen werden die SR-Zwitterionen bevorzugt.

Mit dieser vereinfachenden Betrachtung sollen die Probleme des sterischen Ablaufs nicht "wegdiskutiert" werden. Es galt lediglich, Möglichkeiten der adhoc-Interpretation aufzuzeigen.

4.8.3. cis,trans-Isomerisierung der Cycloaddukte 42

Abb. 25 zeigt die oben erwähnten raschen Veränderungen des aus cis-BTE erhaltenen Cyclobutan-Gemischs. Die Konzentration von 42,cis-1 nahm im Verlauf von 10 min zugunsten von trans-1 ab, während cis-2 und trans-2 konstant blieben. Während eines Zeitraums von 41 Tagen kam es dann zur angenäherten Einstellung des Gleichgewichts der vier Stereoisomeren. Die Neigung der Cyclobutane zur Rückspaltung machte dabei den Zusatz überschüssigen Ketenacetals erforderlich, um das Addukt-Gleichgewicht - von der Polymerisation des Ketenacetals nicht übermäßig gestört - beobachten zu können. Amüsanterweise passiert 42,trans-1 nach ca. 7 Stunden ein Maximum bei etwa 78 %, um dann wieder langsam abzusinken. Die Abb. 25 erweckt den Eindruck, daß auch nach 41 Tagen das Gleichgewicht noch nicht voll erreicht ist. Der Verdacht fand in einer Ausdehnung der Konzentrationsbestimmungen auf 316 Tage Nahrung; die analytische Präzision wurde aber durch Polymerisation so beeinträchtigt, daß ich auf die Auswertung verzichtete.

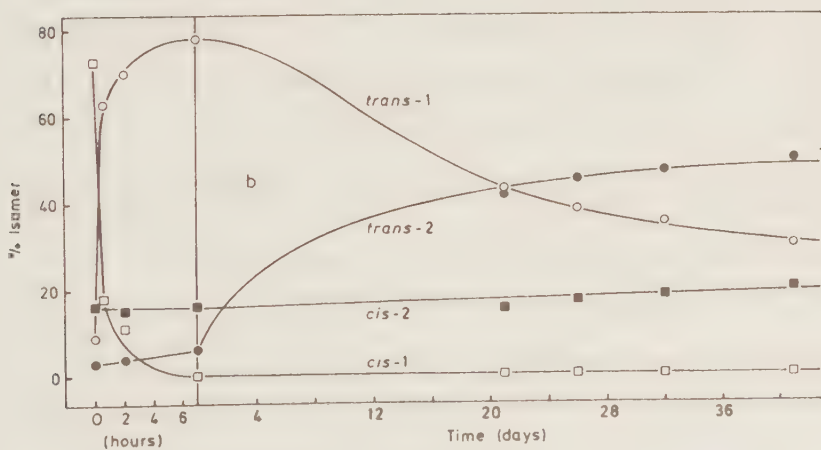
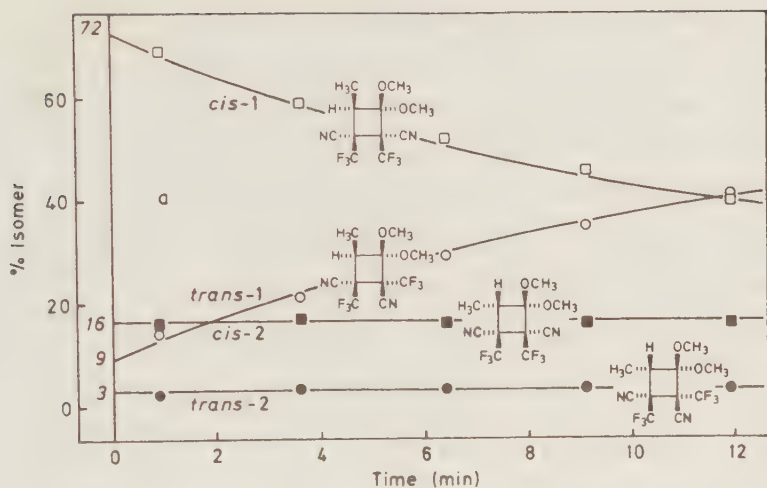


Abb. 25. Isomerisierung der Cyclobutane 42 bei der Umsetzung des cis-BTE mit Methylketen-dimethylacetal in Methylenchlorid bei Raumtemperatur; a. Ablauf in den ersten 14 min; b. Ablauf in 41 Tagen

Zunächst seien die dynamischen Aspekte besprochen. Die rasche Isomerisierung cis-1 $\rightarrow$ trans-1 erfolgt über die gauche-Zwitterionen SRSi und SRRe (Abb. 24). Warum wird der analoge Übergang cis-2 $\rightarrow$ trans-2 über SSSI und SSRe in den ersten 12 min noch nicht nachweisbar? Die all-cis-Konfiguration von 2-CF₃, 1-CF₃ und 4-CH₃ benachteiligt 42,cis-1 gegenüber den drei anderen Diastereomeren. Die dramatischen Langzeitänderungen - Abb. 25b weist nochmals zwei verschiedene Zeitmaßstäbe auf - haben ihre Ursache darin, daß die Isomerisierungen trans-1 $\nleftrightarrow$ trans-2 und cis-1 $\nleftrightarrow$ cis-2 eine vollständige Rückspaltung in die Reaktanten erfordern.

Tab. 33. Diastereomere Cyclobutane 42 (rel.%) bei kinetischer (Zeile 1 und 2) und thermodynamischer (Zeile 3) Reaktionssteuerung in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

	trans-1	trans-2	cis-1	cis-2
1 trans-BTE	74	26	≤ 1	≤ 1
2 cis-BTE	9	3	72	16
3 Gleichgewicht (ca.)	30	50	≤ 1	20

Die Gleichgewichtsrelationen (Tab. 33) lehren, daß mit zunehmender Zahl räumlich anspruchsvoller Substituenten die cis-Nachbarschaft die Stabilität der Cyclobutane sinkt. trans-1/trans-2 = 30:50 entspringt der stärkeren van der WAALS-Abstoßung 4-CH₃/1-CF₃ versus 4-H/1-CF₃; der gleiche Austausch hat bei cis-1/cis-2 $\leq 1:20$ einen größeren Einfluß. Das hängt möglicherweise mit dem Stützeffekt ("buttressing effect") der 2-ständigen CF₃-Gruppe in 42,cis-1 zusammen. Das gleiche Phänomen ist

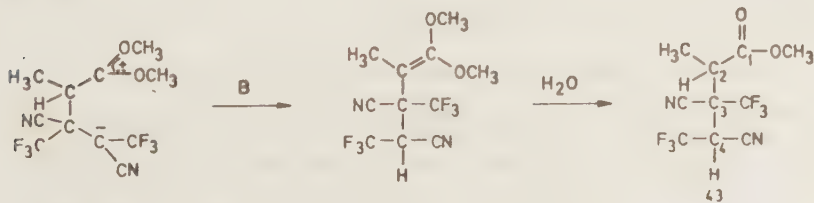
dafür verantwortlich, daß sich die cis-ständigen CF_3 -Gruppen beim Vergleich cis-1/trans-1 $\leq 1:30$ stärker auswirken als beim Paar cis-2/trans-2 (20:50).

Der Unterschied zum System BTE + Dimethylketendimethylacetal ist bemerkenswert. Dort trat kräftige Dissoziation der Zwitterionen ein, aber der Cyclisierungsschritt erfuhr in diesem Zeitraum noch keine Umkehr. Das bedeutet: vom Zwitterion aus erfolgt die Dissoziation über eine niedrigere Aktivierungsschwelle ($\Delta\Delta G^\ddagger \sim -1.1 \text{ kcal/mol}$) als die Cyclisierung. Im System BTE + Methylketendimethylacetal ist es anders: keine Rückspaltung der Zwitterionen im zeitlichen Rahmen der schnelleren Cycloaddition, aber die rasche Ringöffnung von 42, cis-1 zum SR-Zwitterion macht Extrapolation auf die Nullzeit zur Ermittlung des kinetischen Reaktionsabschlusses notwendig. Die zusätzliche Einführung einer Methylgruppe erhöht somit die Dissoziations- und vermindert die Cyclisierungsgeschwindigkeit des Zwitterions.

4.8.4. Einige Beobachtungen mit den Cycloaddukten 42

Ließ man die Cycloaddukte 41 Tage im polaren Acetonitril stehen, so erhielt man das Hydrolyseprodukt 43 des Zwitterions im 1:1-Diastereomeren-Verhältnis (Schema 7).

Schema 7

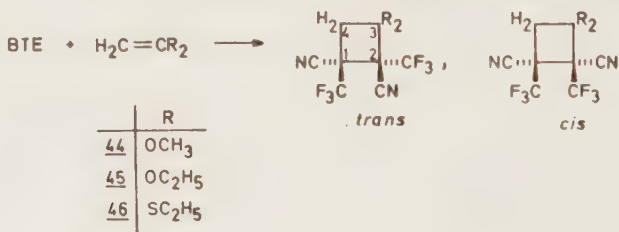


Der Strukturbeweis gelang anhand des ^1H -NMR-Spektrums; neben den entsprechenden δ - und J -Werten weist das acide 4-H eine Fluorkopplung auf. Die vic- CF_3 -Gruppen koppeln miteinander in der erwarteten Größenordnung⁶³⁾ von 8.5 Hz. Ferner wird das 4- CF_3 -Signal durch das 4-H zusätzlich aufgespalten. Die IR-Bande bei 1740 cm^{-1} belegt die Esternatur.

4.9. Ketenacetale und -dithioacetale

Ketendiethylacetal reagierte mit cis- und trans-BTE (Schema 8) augenblicklich unter leichter Erwärmung. Vakkumdestillation führte zu 85 % der Cyclobutane 44; die geringe Einbuße erklärt sich aus deren Zersetzlichkeit.

Schema 8



Die Geschwindigkeit der Reaktion ist so groß, daß der rote EDA-Komplex nur bei tiefer Temperatur (-78°C) erkennbar war. Beide Olefine lieferten das gleiche 88:12-Gemisch der trans/cis-isomeren Cyclobutane. Hier liegt offenbar außer schneller Reaktion eine ebenfalls rasche Gleichgewichts-Einstellung vor. Die Produktverhältnisse waren nach 2 Tagen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur unverändert, obwohl geringe Zersetzung eingetreten war. An der Luft färbte sich das farblose Öl schnell rötlich, die Lösung war eine Stunde unverändert haltbar.

Bei zwei Versuchen mit überschüssigem BTE von 100-proz. trans-Gehalt betrug die Reinheit des nach 10 bzw. 15 min noch vorliegenden BTE ≥ 99 bzw. 96 %. Versuche mit überschüssigem cis-BTE wurden nicht ausgeführt. Eine langsame Rückspaltung der Addukte zu BTE und Acetal bewies man durch Abfangen des gebildeten BTE mit Ethylvinylether in Methylenchlorid; nach 11 Tagen bei Raumtemperatur war wenig 22 entstanden.

Sämtliche Beobachtungen ließen sich auf das homologe Ketendimethylacetal übertragen; mit 89:11 war das trans/cis-Verhältnis unverändert. Allerdings war 44 auch nach wiederholter Vakuumdestillation - im Gegensatz zu 46 - nicht analysenrein zu erhalten. Das destillierte Produkt enthielt Ketenacetal-Oligomere, ablesbar an der Ausbeute von etwas über 100 %.

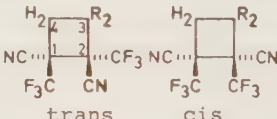
Die Konfigurationszuweisung mittels ^{19}F -NMR-Kopplung durch den Raum sowie durch cis-Beziehungsanalyse erfolgte bereits in Kap. 3.1 und 3.2. In Tab. 4 u. 7 sind auch die ^{19}F -NMR-Daten zu finden. Das ^1H -NMR-Spektrum bietet einen zusätzlichen konstitutionellen Hinweis in den Verschiebungen der 4- H_2 : verbreitertes Singulett bei δ 3.04 für 45 und bei 3.05 für 44. Für ein Substitutionsprodukt fanden sich keine Hinweise im ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektrum. Schließlich deckt sich das ^{13}C -NMR-Spektrum von 45, trans mit der vorgeschlagenen Cyclobutanstruktur.

Auch die Cyclobutane 46 aus Ketendiethyldithioacetal + BTE (Schema 8) lassen sich in diese Reihe einordnen. Die orange EDA-Komplex-Färbung verschwand rasch, war aber bei Raumtemperatur noch zu beobachten. Durch Vakuumdestillation erhielt man 96 % 46 aus

trans-BTE und 91 % aus cis-BTE. Die farblosen Öle färbten sich bei Raumtemperatur langsam orange; im ^{19}F -NMR-Spektrum ließ sich BTE aus der Rückspaltung nachweisen.

trans-BTE lieferte ausschließlich das trans-Cyclobutan 46 (geschätzte Nachweisgrenze $\text{cis} \leq 2\%$), cis-BTE hingegen cis- und trans-Addukt im 87:13-Verhältnis (Tab. 34).

Tab. 34. Cyclobutane aus Ketenacetalen und Ketendiethyldithioacetal bei Raumtemperatur (rel.% Cycloaddukt)

R	Lösungsmittel		
		trans	cis
<u>trans-BTE</u>			
OC ₂ H ₅	Methylenchlorid	88	12
	Benzol	88	12
OCH ₃	Methylenchlorid	89	11
SC ₂ H ₅	Methylenchlorid	100	≤ 2
<u>cis-BTE</u>			
OC ₂ H ₅	Methylenchlorid	87	13
	Benzol	87	13
SC ₂ H ₅	Methylenchlorid	13	87
	degl. nach 5 Tagen	89	11

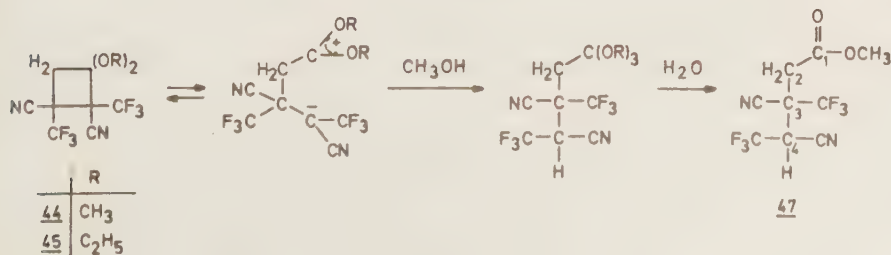
In Methylenchlorid bei Raumtemperatur gingen beide Reaktionsgemische langsam in das Gleichgewicht über, in dem 89 % 46,trans und 11 % cis vermutet werden (Tab. 34); in den dazu benötigten 5 Tagen wurde geringe BTE-Abspaltung nebst Zersetzung beobachtet. Die Strukturzuweisung gründet sich auf die ^{19}F -NMR-Daten, die in Kap. 3 zu finden sind. Auch 46,trans zeigte ein verbreitertes

Singulett (6 3.01) für die 4-H₂ im ¹H-NMR-Spektrum.

Die Lage der trans,cis-Gleichgewichte ist für die Cyclobutane 44, 45 und 46 mit 90:10 ähnlich und erfährt keine Änderung beim Übergang zum weniger polaren Benzol. Die Daten sind nur wenig verschieden von denen des Dimethylketendimethylacetals (93:7) und des Methylketendimethylacetals (ca. 80:20). Auch im kinetischen Reaktionsabschluß besteht eine enge Beziehung des Keten-diethyldithioacetals mit dem Methylketendimethylacetal (trans-BTE → 100 % trans; cis-BTE → 88 % cis + 12 % trans) und dem Dimethylketendimethylacetal (trans-BTE → 100 % trans; cis-BTE → 91 % cis + 9 % trans).

Die schnelle Gleichgewichtseinstellung und der zwitterionische Charakter der Zwischenstufe bei den Addukten der Ketenacetale wurden durch Abfangen mit Methanol nachgewiesen. Schon wenige Minuten nach Lösen von 45 oder 44 in Methanol zeigte das ¹⁹F-NMR-Spektrum den Übergang in einen offenkettigen Carbonsäureester, der in zwei Diastereomeren im Verhältnis 63:37 auftrat. Nach mehrtägigem Aufbewahren wurde der Methylester 47 isoliert. Vermutlich ging er durch Hydrolyse und Umesterung aus einem intermediären Orthoester (Schema 9) hervor.

Schema 9

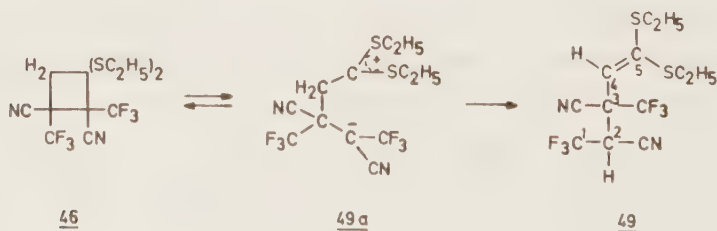


Die IR-Absorption des Estercarbonyls tritt bei 1740 cm^{-1} auf. Das 4-H erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Quartett bei δ 5.16 bzw. 5.09 mit $J_{\text{H,F}} = 7.9$ bzw. 7.4 Hz ; es tauscht mit CH_3OD langsam aus. Die CF_3 -Gruppen koppeln mit $^5J_{\text{FF}} = 8.0$ bzw. 7.7 Hz .

Beim Aufbewahren des rohen Cycloaddukts 45 aus cis- bzw. trans-BTE für 9 bzw. 5 Monate kam es zu einer Zersetzung unter Bildung des zu 47 analogen Ethylesters 48. Dieser wurde zu 72 bzw. 69 % destillativ isoliert und bestand aus einem 70:30-Diastereomengemisch.

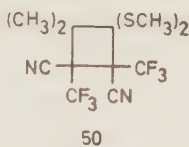
Einen anderen Hinweis auf die Rückkehr zum Zwitterion boten die Bis(ethylthio)cyclobutane 46. Bewahrte man diese in Acetonitril 30 Tage auf, dann ergab die Destillation 47 % des offenkettigen Ketendithioacetals 49 (Schema 10), isomer zu 46; zwei Diastereomere im 59:41-Verhältnis wurden gefunden.

Schema 10



Als Strukturbeweis dienten neben dem 4-H-Signal bei δ 5.60 die Quartetts des 2-H bei 3.78 bzw. 4.60, die mit CF_3 koppeln. Die infrarote $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung des Ketendithioacetals lag bei 1582 cm^{-1} .

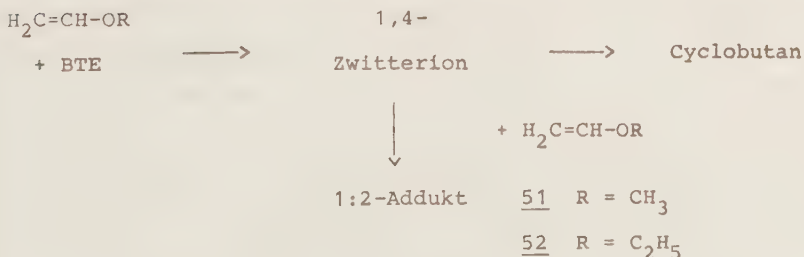
Anders als bei 42, erfolgt hier also eine - vermutlich basen-katalysierte - 1,3-H-Verschiebung im Zwitterion 49a unter Bildung des formalen Substitutionsproduktes 49. die analoge Reaktion des BTF wurde beschrieben¹²⁾.



Die Umsetzung des BTE mit Dimethylketendimethyldithioacetal war erfolglos. Im tiefroten EDA-Komplex mit BTE war nach 30 Tagen keine nennenswerte Umsetzung unter Bildung von 50 feststellbar. Offenbar wirkt die C-Methyl-Substitution sehr verlangsamernd. Das Ketendiethyldithioacetal war ja seinerseits langsamer als das Sauerstoff-Analogon; daher überrascht dieses Ergebnis nicht.

5. 1:2-Addukte aus BTE und Vinylethern

5.1. Konkurrierende Reaktionswege zu 1:1- und 1:2-Addukten



In Kap. 4.1.1 und 4.4 wurde die Bildung von 1:2-Addukten aus BTE und Vinylethern erwähnt. Ließ man BTE mit Vinylethern in steigender Konzentration bei Raumtemperatur reagieren, nahm der prozentuale Anteil der 1:2-Addukte zu (Tab. 35). Beim Arbeiten

in großem Überschuß Methylvinylether, als Solvens verwendet, fanden sich 57 % des eingesetzten trans-BTE und 33 % des cis-BTE als 1:2-Addukte 51 neben den Cyclobutanen.

Tab. 35. Einfluß der Vinylether-Konzentration auf die Bildung der 1:2-Addukte aus BTE und Alkylvinylether; ^{19}F -NMR-Analyse des prozentualen Anteils des 1:2-Addukts

trans-BTE

in mol/l Methylvinylether	1.4	2.0	2.8	12.3
% 1:2-Addukte <u>51</u>	3	6	11	57

cis-BTE

in mol/l Methylvinylether	1.9	3.0	12.4	
% 1:2-Addukte <u>51</u>	3	8	33	

trans-BTE

in mol/l Ethylvinylether	4.8	8.9	9.9	10.5
% 1:2-Addukte <u>52</u>	2	23	31	42

Die isolierten Cyclobutane reagierten auch bei tagelangem Aufbewahren nicht mit Ethylvinylether. Die 1:2-Addukte sind also nicht Folgeprodukte der 1:1-Addukte, sondern entstehen in Parallelreaktionen. Es ist ein naheliegender Gedanke, daß es auf der zwitterionischen Zwischenstufe zur Reaktionsverzweigung kommt: Das Abfangen mit Vinylether unter Bildung des 1:2-Addukts konkurriert mit der Cyclisierung des Zwitterions zum Cyclobutan-Derivat.

Wie bei den Cyclobutanen traten auch bei den 1:2-Addukten vier Stereoisomere auf. Die Trennung der Cyclobutane und 1:2-Addukte

51 bzw. 52 erfolgte durch Vakuumdestillation. Die 1:2-Addukte fielen als farblose Öle an, die korrekte Elementaranalysen ergaben, sich aber in der Lösung oder beim Aufbewahren an der Luft langsam zersetzten. Tab. 36 stellt den Ausbeuten der ^{19}F -NMR-Analyse mit Standard diejenigen der Ölfraktionen, die durch Destillation getrennt wurden, gegenüber.

Tab. 36. BTE und Alkylvinylether bei Raumtemperatur; auf BTE bezogene Ausbeuten

Reaktions- zeit (h)	Äquivalente Vinylether	% 1:2-Addukte		% Cyclobutane	
		^{19}F -NMR	isoliert	^{19}F -NMR	isoliert
<u>trans</u> -BTE + Methylvinylether					
20	93	53	49	41	36
<u>cis</u> -BTE + Methylvinylether					
11	120	32	30	64	47
<u>trans</u> -BTE + Ethylvinylether					
3.5	63	32	20	68	64

Umkristallisation ergab aus den 1:2-Addukt-Gemischen je ein Produkt in bescheidener Menge:

51,trans-a, Schmp. 55-56°C;

51,cis-a, Schmp. 77-78°C;

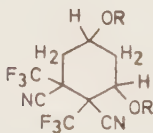
52,trans-a, Schmp. 60-60.5°C.

Einen Hinweis auf die Gemeinsamkeit der Zwischenstufe bei der Bildung der 1:1- und 1:2-Addukte boten die unterschiedlichen Isomerenverhältnisse, die aus trans- und cis-BTE erhalten wur-

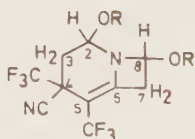
den. Jeweils zwei 1:2-Addukte entstanden mit Vorzug: trans-a und trans-b aus trans-BTE sowie cis-a und cis-b aus cis-BTE. Sie korrelieren mit den bevorzugten 1:1-Addukten (Cyclobutanen).

5.2. Spektroskopische Befunde zur Struktur

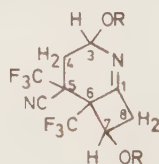
Die Zwitterionen aus TCNE und Vinylethern vermögen sich in 1,4-dipolarer Cycloaddition an Aldehyde, Ketone und Nitrile unter Bildung 6gliedriger Ringe anzulagern¹⁸⁾. Es lag daher die Möglichkeit nahe, daß es sich bei den 1:2-Produkten aus BTE um die Addukte 53 der Zwitterionen an eine zweite Vinylether-Molekel handelte.



53



54



55

Zwei spektroskopische Eigenheiten, die sowohl bei den Isomeren- gemischen als auch bei den kristallinen 1:2-Addukten auftraten, waren mit den Cyclohexan-Abkömmlingen 53 völlig unvereinbar: Eine starke IR-Absorption bei $1680-1695\text{ cm}^{-1}$ sowie das Auftreten zweier getrennter ABX-Systeme in den ^1H -NMR-Spektren. Zusammen mit mechanistischen Erwägungen diskutierte ich die 2-Aza-bicyclo(4.2.0)octan-Formel 55. Die Röntgenstrukturanalysen von 51, trans-a und cis-a, die ich wiederum der Liebenswürdigkeit von Professor H. NÖTH verdanke, bewiesen dann die isomere 1-Aza-

Struktur 54. Tatsächlich sprechen auch die NMR-Spektren zugunsten von 54, wie nunmehr im einzelnen gezeigt sei.

IR-Spektren

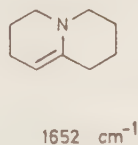
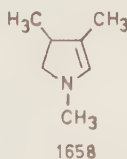
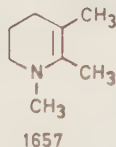
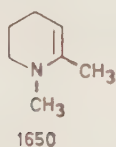
Für die KBr-Preßlinge der Kristallinen 1:2-Addukte findet man starke Absorptionen bei

1682 cm^{-1} für 51,trans-a

1690 cm^{-1} für 51,cis-a

1694 cm^{-1} für 52,trans-a

Für Aldimine R-CH=N-R' werden C=N -Valenzschwingungen bei 1665-1675 cm^{-1} , für nichtkonjugierte Ketimine RR'C=N-R' solche bei 1645-1665 cm^{-1} (Filmspektren) berichtet¹¹⁶⁾. Im Gegensatz zu den C=C -Absorptionen von Alkenen sind die der Enamine von hoher Intensität. Einige Beispiele¹¹⁷⁾ lehren, daß nicht-konjugierte Enamine im gleichen Frequenzbereich absorbieren wie Ketimine.



Die IR-Absorptionen gestatten also eine Unterscheidung von 54 und 55 nicht. Ob die höheren Schwingungszahlen bei meinen bicyclischen Enaminen mit der elektronenanziehenden Substitution zusammenhängen, sei dahingestellt.

^{13}C -NMR-Spektren

Die geringen Substanzmengen an 51 (Gemisch) und 52,trans-a

machten lange Aufnahmezeiten erforderlich, was teilweise Zersetzung in Lösung zur Folge hatte. Die olefinischen Quartetts des C-5 waren daher nicht mehr einwandfrei erkennbar. Die Resonanzen für C-6 traten bei δ 152.8 bei 51,trans-a und bei 152.9 für 52,trans-a auf, vereinbar mit dem α -Atom eines Enamins. Die entsprechenden Enamin-C-Atome des Morpholinocyclohexens^{118a)} und des 2-Formylpropenyl-phenyl-harnstoffs^{118b)} liegen mit δ 145.8 bzw. 145.5 ppm bei etwas höherem Felde. In diesen Verbindungen ist die Enamin-Funktion nicht in einen Bicyclus eingebunden wie in 51 und auch der Substitutionsgrad ist verschieden. Die δ (C-1) von 55 wurden etwas höher erwartet; für das Imin-C-Atom des N-Isopropyliden-isopropylamins fand man δ 163.4^{119a)}.

Die C,F-Kopplung der CF₃-Gruppe sollte auf die Bindungsweise ansprechen. Im ¹H-breitband-entkoppelten Spektrum von 51,trans-a fand ich für die CF₃ bei δ 123.5 J_{CF} = 285 Hz und für die bei 124.2 den um 16 Hz niedrigeren Wert J_{CF} = 269 Hz; für 52,trans-a sind die entsprechenden numerischen Werte identisch.

¹H-NMR-Spektren

Abb. 26 illustriert die beiden, schon oben kurz erwähnten unabhängigen ABX-Systeme, die von 54 und 55, nicht aber von 53 erwartet werden; 53 erfordert Kopplungen zwischen allen 6 Ringprotonen. Die jeweilige Zuordnung der AB- und X-Teile gelang durch selektive Entkopplung eines X-Teils; ein einfaches AB-System war die Folge. Das Kopplungsmuster stützt die in Abb. 26 getroffene Zuordnung.

Die H_X haben in 54 sehr ähnliche chemische Umgebung; das zuge-

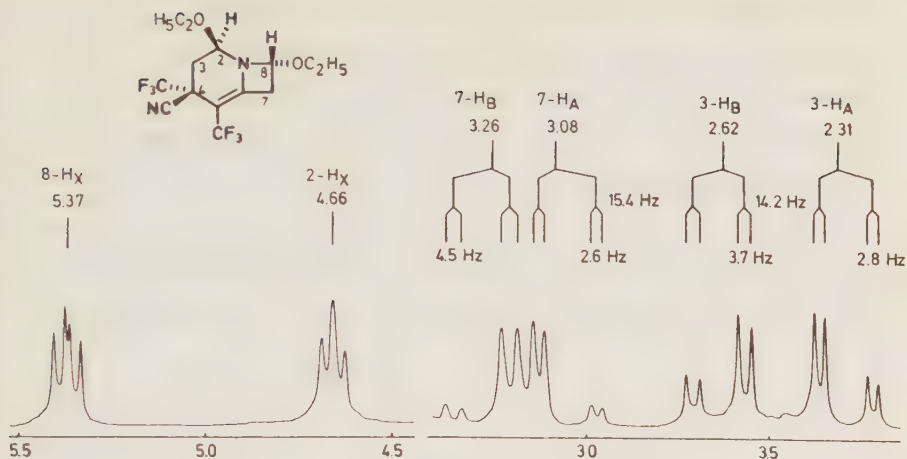


Abb. 26. 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 ; Ausschnitt) von **52,trans-a**; δ - und J -Werte nach ⁷⁸⁾ berechnet

Tab. 37. ^1H -NMR-Daten der ABX-Systeme reiner 1:2-Addukte bei 100 MHz in CDCl_3 , ^{19}F -NMR-breitbandentkoppelt

	51,trans-a	51,cis-a	52,trans-a
3-H _A	2.32	2.31	2.31
3-H _B	2.64	2.65	2.62
2-H _X	4.57	4.57	4.66
$J_{3A,3B}$	14.3	14.2	14.2
$J_{2,3A}$	2.9	4.7	2.8
$J_{2,3B}$	3.8	4.7	3.7
7-H _A	3.10	3.21	3.08
7-H _B	3.21	3.21	3.25
8-H _X	5.37	5.12	5.37
$J_{7A,7B}$	15.5	-	15.4
$J_{8,7A}$	2.9	3.6	2.6
$J_{8,7B}$	4.5	3.6	4.5

hörige C-Atom bindet jeweils eine Alkoxygruppe und das Ring-N-Atom. Nun ist bekannt, daß die Cyclohexan-Protonen bei δ 1.44 und die des Cyclobutans bei 1.96 absorbieren¹¹⁹⁾. Diese Tieffeld-Verschiebung um 0.5 ppm findet man in gleicher Größenordnung bei den reinen 1:2-Addukten.

Der Abb. 26 und Tab. 37 entnimmt man folgende Werte für $\delta(8-H)$ minus $\delta(2-H)$: 0.80 ppm für 51,trans-a, 0.60 für 51,cis-a und 0.71 für 52,trans-a.

¹⁹F-NMR-Spektren

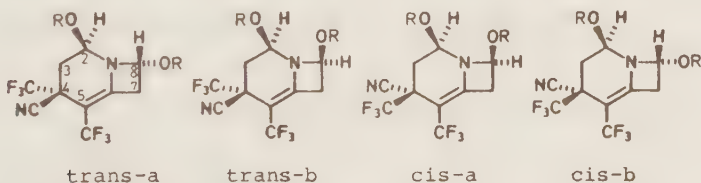
CF₃-Gruppen am olefinischen C-Atom absorbieren bei tieferem Feld als solche am gesättigten C-Atom¹²⁰⁾. Man wird daher, wie in Tab. 38 geschehen, die Signale bei δ -56.3 bis -57.1 dem 5-CF₃, die bei -71.4 bzw. 72.7 dem 4-CF₃ zuordnen. Mit 15.1-15.7 ppm ist der Unterschied beachtlich groß. Mit der Cyclohexan-Struktur 53 ist dies ebensowenig vereinbar wie mit dem 2-Azabicycloocten 55.

Tab. 38. ¹⁹F-NMR-Daten der reinen 1:2-Addukte aus BTE und Methyl- bzw. Ethylvinylether bei 94.1 MHz in CH₂Cl₂

Formel	δ	J(Hz) mit			δ	J(Hz) mit	
	5-CF ₃	4-CF ₃	7-H _B	7-H _A	4-CF ₃	5-CF ₃	3-H _A
<u>51</u> ,trans-a	-57.1	8.5	2.1	1.7	-72.7	8.5	-
<u>51</u> ,cis-a	-56.3	6.5		1.7	-71.4	6.5	0.9
<u>52</u> ,trans-a	-57.0	8.5	2.3	1.4	-72.7	8.5	-

Wertvoll für die Zuordnung der Stereoisomeren sind ferner die 1.7-2.1 Hz betragenden $^5J_{F,H}$ -Kopplungen, die durch das Bindungssystem zwischen 5-CF₃ und 7-H₂ vermittelt werden. Es sind Kopplungen vom Homoallyl-Typ, die erwartungsgemäß größer sind als $^4J_{H,F} = 0.9$ Hz für 51,cis-a, d.i. die Kopplung zwischen 4-CF₃ und 3-H₂ des Sechsrings; für 51,trans-a und 52,trans-a wurde diese Kopplung nicht aufgelöst. Sämtliche F,H-Kopplungen (Tab. 38) finden sich in den voll-gekoppelten ^1H -NMR-Spektren wieder.

Tab. 39. ^{19}F -NMR-Verschiebungen und F/F-Kopplungen der Azabicyclooctene aus BTE und Alkylvinylether in CH₂Cl₂ (in Klammern: aus teilüberlagerten Signalen ermittelt)



<u>51</u>				
4-CF ₃	-72.7	-72.0	-71.4	-70.5
5-CF ₃	-57.1	-56.1	-56.3	(-56.2)
J_{FF}	8.5	8.5	6.5	6.6
<u>52</u>				
4-CF ₃	-72.7	-72.1	-71.3	-70.4
5-CF ₃	-57.0	(-56.0)	(-56.1)	-56.0
J_{FF}	8.5	8.5	6.9	6.7

Die Konfigurations-Bezeichnungen werden in Tab. 39 definiert: trans und cis beziehen sich auf die relative Stellung von 2-OCH₃

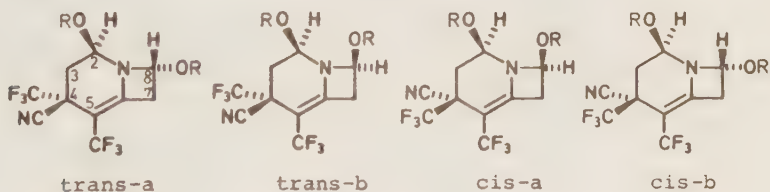
und 4-CF₃; bei den a-Isomeren findet man 4-CF₃ und 8-OCH₃ auf der gleichen Seite (cis) und bei den b-Isomeren auf verschiedenen Seiten (trans).

Für die stereochemische Zuordnung benötigen wir die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Daten der beiden fehlenden Isomeren 51,trans-b und cis-b, die den Spektren der Isomerengemische entnommen wurden (Tab. 39 und 40). Aus den Röntgenstrukturanalysen (Kap. 5.3) wissen wir, daß die Entfernung der CF₃-Gruppen in 51,trans-a (Abstand C-41 zu C-51 in Abb. 27: 312 pm) geringer ist als für 51,cis-a (Abb. 28, 343 pm). Dies hat bei trans-a die größere J_{FF}-Kopplung (8.5 Hz), verglichen mit 6.5 Hz für cis-a, zur Folge. Vermutlich bestimmt die Beziehung der 4-CF₃-Gruppe mit dem 2-OCH₃ stärker die Konformation als diejenige mit 8-OCH₃. Von den beiden b-Stereoisomeren wird also trans-b mit trans-a konformativ verwandt sein, analog cis-b mit cis-a. Das b-Isomere mit J_{FF} = 8.5 Hz sollte also trans-b sein, mit trans-a im J-Wert identisch. Auch die beiden cis-Isomeren zeigen ähnliche Werte (6.9 und 6.7 Hz).

Während 51,trans-a den Cyclohexen-Ring in einer flachen Halbsesselform enthält, bietet 51,cis-a eine verzernte Halbwanne (Kap. 5.3). In 51,cis-a ist der Abstand zwischen 4-CF₃-Gruppe und der 2ständigen Etherfunktion mit 329 pm kleiner (C41-O21 in Abb. 28) als in 51,trans-a (460 pm). Im Sinne der cis-Beziehungsanalyse erfährt das 4-CF₃ der trans-Isomeren eine geringere 1,3-cis-Entschirmung als die cis-Isomeren. Die Unterschiede in δ(4-CF₃) sind bescheiden, liegen aber in der erwarteten Richtung (Tab. 39).

Um die Zuordnung zu vollenden, muß noch die relative Stellung des 8-H am Cyclobutan-Ring bestimmt werden. In der Umgebung des 8-H wird - das Zentrum C-4 liegt weit weg - die räumliche Nachbarschaft vornehmlich durch die cis- oder trans-Lage benachbarter Gruppen bestimmt; m.a.W., die relative Stellung von 2- und 8-OR wird die Richtung der Durchbiegung des Cyclobutan-Rings steuern. Entschirmende van der WAALS-Effekte an Cyclobutanen infolge substitutions-bedingter Faltung wurden von MACKOR et al.¹²¹⁾ untersucht. Wie aus Tab. 40 zu erkennen, ist $\delta(8\text{-H})$ für trans-a und cis-b größer als für cis-a und trans-b. Die konfigurative Zuordnung findet hier also eine Stütze.

Tab. 40. ^1H -NMR-Verschiebungen der X-Teilsysteme der Azabicyclooctene aus BTE und Alkylvinylethern in CDCl_3 (überlagert)



51

2-H _X	4.57	4.47	4.52	4.64
8-H _X	5.37	5.15	5.12	5.39

52

2-H _X	4.66	4.57	(4.6)	(4.7)
8-H _X	5.37	5.16	(5.2)	(5.4)

5.3. Röntgenstrukturanalysen zweier 1:2-Addukte

Herrn Professor H. NÖTH, München, verdanke ich die Strukturanalyse von Einkristallen der 1:2-Addukte 51,trans-a und 51,cis-a. Die kurze Bindung C5-C6 mit jeweils 133.7 pm (Abb. 27, 29) zeigt eine Doppelbindung an, während das N-Atom in der beiden Ringen gemeinsamen Position 1 sich in den verminderten Bindungslängen kundtut. Die Konfiguration von 51,trans-a wird mit (2SR,4SR,8SR) und die von 51,cis-a mit (2SR,4RS,8RS) beschrieben.

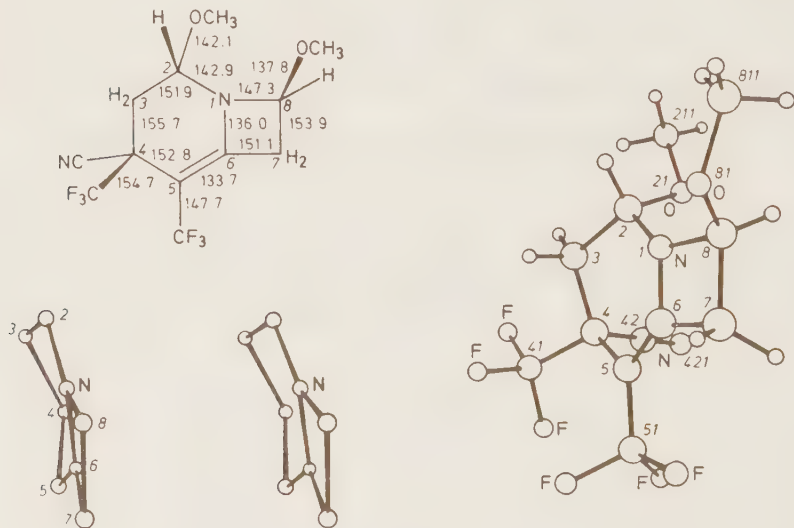


Abb. 27. Struktur von 51,trans-a; links oben: Bindungslängen in pm; rechts: Gesamtprojektion mit Positionsbezeichnungen; links unten: Stereoprojektion des bicyclischen Systems

Die Stereoprojektion des Ringsystems von trans-a (Abb. 27) verrät die starke Einebnung zu einer flachen Schale. Die Faltungs-

winkel im 4gliedrigen Ring an der N1-7-Achse und an der 6-8-Achse betragen nur 6.6° . Der Azacyclohexen-Ring liegt bezüglich der CC-Doppelbindung in einer flachen Halbsessel-Konformation vor; C2 und C4 befinden sich wenig hinter der durch C5, C6 und N1 gegebenen Ebene, C3 stärker davor (Abb. 27). Das Enamin-System trägt zusätzlich zur Einebnung des 6gliedrigen Ringes bei. Das N-Atom befindet sich nur 11.7 pm über der Ebene der C-Atome 2,6 und 8, was einer Pyramide geringer Höhe entspricht. Die Bindung der CF_3 -Gruppe an das sp^2 -Hybridisierte C-5 ist um 7 pm kürzer als die Bindung $\text{F}_3\text{C-C4}$.

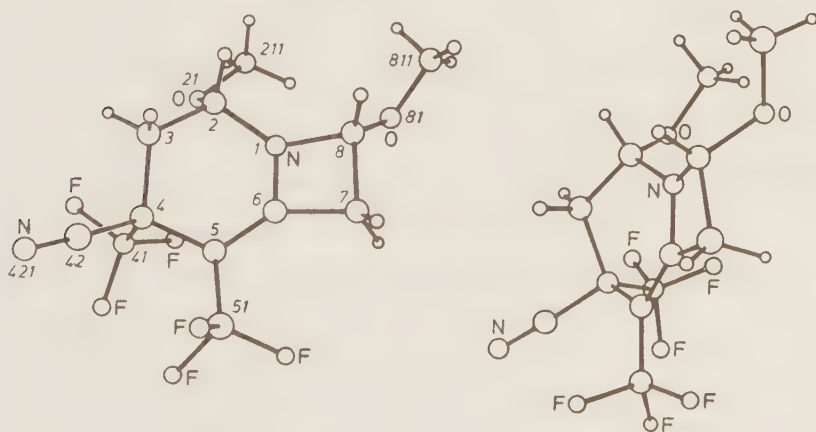


Abb. 28. Zwei Projektionen der Struktur von 51,cis-a

Für 51,cis-a legen die Gesamtprojektion rechts auf Abb. 28 und die Stereoprojektion in Abb. 29 eine stärkere Winkelung des bicyclischen Ringsystems nahe. Diese wird vermutlich von der all-cis-Konfiguration der drei großen Substituenten in 2-, 4- und 8-Stellung ausgelöst. Der Abstand C41-O21 beträgt 329 pm in cis-a, dagegen 460 pm in trans-a. Der diedrische Winkel zwischen

den beiden CF_3 -Bindungen an der Achse 4-5 beläuft sich auf 86.5° in cis-a und auf 40.5° in trans-a; der kleinste Abstand zwischen F-Atomen der beiden CF_3 -Gruppen liegt bei 278 pm für cis-a und 266 pm für trans-a.

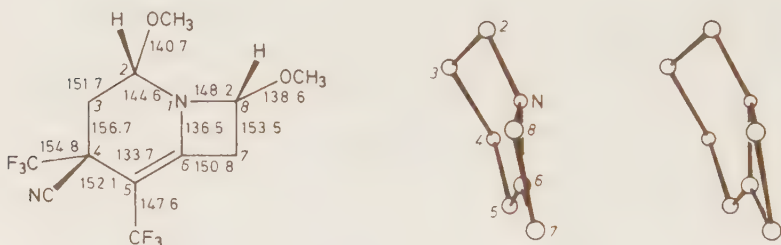


Abb. 29. Struktur von 51, cis-a; links: Bindungslängen in pm; rechts: Stereoprojektion des bicyclischen Systems

Beide Faltungswinkel im 4gliedrigen Ring von 51, cis-a betragen 12.9° und sind damit fast doppelt so groß wie in trans-a. Der 6gliedrige Heteroring liegt in einer verzerrten Halbwanne bezüglich der CC-Doppelbindung vor; C2 und C3 befinden sich 27 bzw. 72 pm über der durch 4-5-6-N1 definierten Ebene. Ein 23 pm-Abstand des N-Atoms über der 2,6,8-Ebene - doppelt soviel wie in trans-a - weist auf eine stärkere N-Pyramidalisierung.

Die Enamin-Mesomerie, die das Bindungssystem am Stickstoff einzuebnet trachtet, vermag im allgemeinen die kräftige Pyramidalisierung in Ammoniak und Aminen nicht ganz zu überwinden. Es kommt zum Kompromiß einer geringen Pyramidalisierung, wie die Röntgenstrukturanalysen von 7 kristallinen Enaminen lehren, die von DUNITZ, ESCHENMOSER et al.¹²²⁾ ausgeführt bzw. zusammengestellt wurden. Um den Anschluß an diese Daten zu finden, seien

die Strukturen der Enamin-Gruppen in 51,trans-a und cis-a mit den gleichen Parametern, nämlich der Abweichung der N-Bindungen aus der Planarität (χ_N und Δ) und einer Drehung aus der Ebene des ethylenischen Systems (τ) beschrieben. Abb. 30 definiert die diedrischen Winkel ω bezüglich der 6-N1-Achse. χ_C bedeutet die "out-of-plane bending" des N-gebundenen olefinischen C-Atoms.

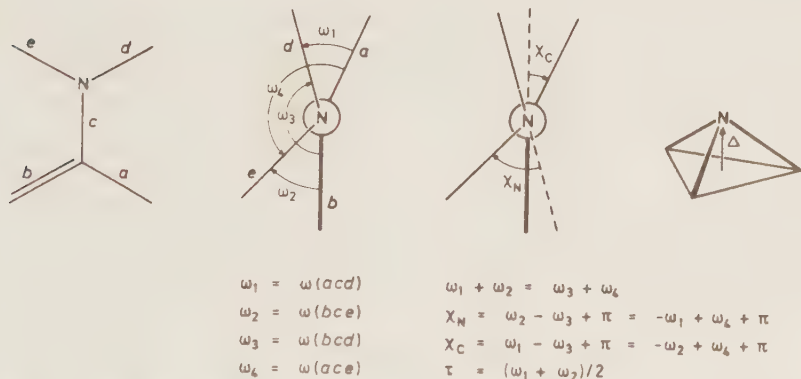
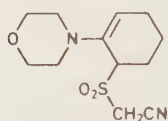


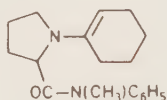
Abb. 30. Definition der Parameter zur Beschreibung der Enamin-Struktur

Die Daten von DUNITZ et. al. überzeugen von der flachen Potentialkurve der "out-of-plane bending"; bei den 7 Enaminen variierte χ_N zwischen 53° und 2° , Δ -Werten von 40.2 bis 1.3 pm entsprechend. Mit $\chi_N = 27.5^\circ$ befindet sich 51,cis-a im Mittelfeld, während 51,trans-a mit $\chi_N = 14.4^\circ$ im N-Bindungssystem stärker abgeflacht ist (Tab. 41; drei Enamine aus Lit. ¹²²) zum Vergleich aufgenommen). Enamine mit endocyclischer C-N-Bindung wie 51 wurden bisher noch nicht struktur-analysiert; die Verbindungen von DUNITZ et al. ¹²²) waren Cyclohexenylamine, wobei

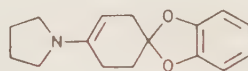
solche mit Piperidin- oder Morpholin-Rest wie 56 am Stickstoff stark pyramidalisiert und die von Pyrrolidin abgeleiteten wie 57 und 58 schwach pyramidalisiert sind. A priori hätte man von der Einbeziehung des N-Atoms in den 4gliedrigen Ring von 51 eine Verstärkung der Pyramidalisierung (Δ -Vergrößerung) erwartet; dies ist aber nicht der Fall.



56



57



58

Tab. 41. Strukturparameter kristalliner Enamine (Definitionen Abb. 30: Winkel in Grad, Höhe Δ in pm)

Enamin	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	Δ	x_N	x_C	τ
<u>56</u>	-61.4	-7.0	123.2	168.4	37.0	49.8	-4.6	-34.2
<u>51</u> ,cis-a	9.5	13.0	165.5	-161.9	22.8	27.5	5.0	1.8
<u>57</u>	-17.0	11.4	165.0	-170.6	17.8	26.4	-2.0	-2.8
<u>51</u> ,trans-a	- 4.9	5.7	171.3	-170.5	11.7	14.4	3.8	0.4
58	- 6.0	6.8	175.9	-175.1	7.2	10.9	-1.9	0.4

Die meisten Enamine von DUNITZ¹²²⁾ zeigen ein Bestreben, eine der Einfachbindungen des N-Atoms in ekliptische Konformation mit der C=C-Bindung zu bringen; die NEWMAN-Projektionen in Abb. 31 sind winkeltgerecht. Diese Neigung fehlt bei 51, wie die geringen Twist-Winkel $\tau = 1.8^\circ$ für cis-a und 0.4° für trans-a belegen. Fast alle der DUNITZschen Enamine zeigen am olefinischen α -C-Atom eine schwache Pyramidalisierung, die der am N-Atom ent-

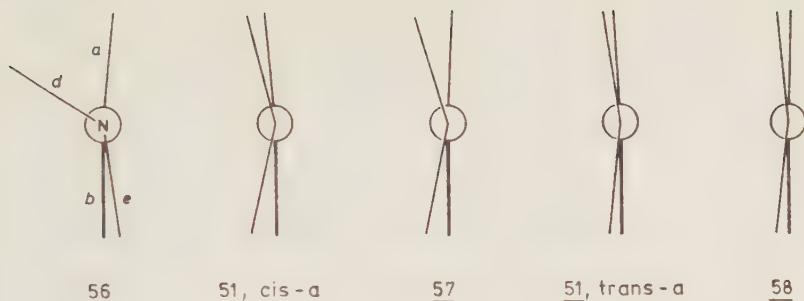


Abb. 31. NEWMAN-Projektionen entlang der N-C-Achse für die 5 Enamine der Tab. 41; C=C-Bindung starke Linie

gegengesetzt ist (Abb. 32); negative Werte für χ_C sind die Folge. Dieses Phänomen fehlt bei 51, wobei $\chi_C = 5.0^\circ$ und 3.8° eine Pyramidalisierung in der gleichen Richtung wie am N-Atom beinhalten. Wahrscheinlich wird dies durch den angegliederten Aze-tidin-Ring verursacht.

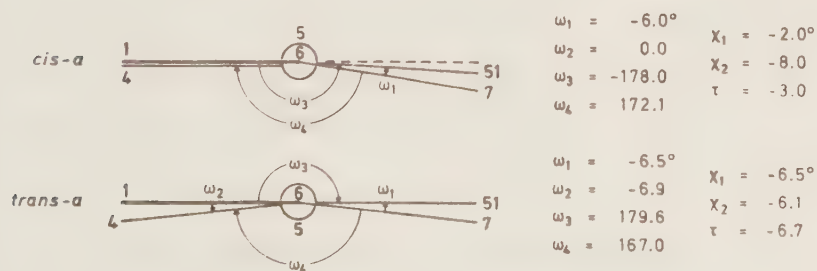


Abb. 32. NEWMAN-Projektionen von 51 entlang der C=C-Achse (C6-C5 als Basis der diedrischen Winkel)

Die Enamine von DUNITZ¹²²⁾ enthielten alle β -CH, so daß Torsion und "out-of-plane bending" nicht diagnostiziert werden konnten.

Das an der Doppelbindung persubstituierte 51 erlaubt die Separierung der Effekte (Abb. 32). Beide C-Atome sind in gleicher Richtung - geringfügig - pyramidalisiert, wobei der Twist-Winkel τ 3.0 bzw. 6.7° beträgt.

Nach DUNITZ et al.¹²²⁾ hängt die Länge der C=C-Bindung in Enaminen nicht von der Pyramidalisierung am N-Atom ab, sondern schwankte in engem Bereich um 134 pm. Mit 133.7 pm schließen sich 51,trans-a und cis-a an. Dagegen nahm die Bindungslänge C _{α} -N mit sinkender Pyramidalisierung am N-Atom von 142 auf 138 pm¹²²⁾ ab, zunehmendem Doppelbindungscharakter entsprechend. Mit 136.0 und 136.5 pm fügen sich 51,trans-a und cis-a nicht in diesen Zusammenhang. Die Ursache ist um so weniger klar, als die Spannung des Azetidin-Ringes sogar zu einer Dehnung der C _{α} -N-Bindung führen könnte.

Ist es ein innerer Widerspruch, daß nur die C-N-, nicht aber die C=C-Bindungslänge, auf die Pyramidalisierung am N-Atom, also auf die Wirksamkeit der Enamin-Mesomerie, anspricht? Es ist kein Widerspruch, da die zusätzliche Senkung des Energieniveaus durch die Mesomerie-Energie zu einer Bindungskontraktion führt. Bei der C=C-Bindung kompensiert diese gerade den Einfluß des sinkenden "Doppelbindungscharakters". Bei der C-N-Bindung addieren sich die beiden Effekte im Sinne einer Verkürzung.

Tab. 42. Bindungsabstände und Bindungswinkel der Azabicyclo-octene 51,trans-a und 51,cis-a; Fehlergrenzen in Klammern

Bindungslängen (pm)	trans-a	cis-a
N1-C2	142.9 (3)	144.6 (2)
N1-C6	136.0 (3)	136.5 (2)
N1-C8	147.3 (3)	148.2 (3)
C2-C3	151.9 (4)	151.7 (2)
C2-O21	142.1 (3)	140.7 (2)
C3-C4	155.7 (3)	156.7 (3)
C4-C5	152.8 (3)	152.1 (3)
C4-C41	154.7 (4)	154.8 (3)
C4-C42	148.8 (4)	148.3 (3)
C5-C6	133.7 (3)	133.7 (3)
C5-C51	147.7 (3)	147.6 (3)
C6-C7	151.5 (3)	150.8 (3)
C7-C8	153.9 (4)	153.5 (3)
C8-O81	137.8 (4)	138.6 (3)
O21-C211	142.7 (4)	142.8 (3)
O81-C811	140.9 (4)	137.8 (4)
C41-Fa	132.0 (4)	131.7 (2)
C41-Fb	133.1 (3)	132.7 (3)
C41-Fc	133.5 (3)	133.1 (2)
C42-N421	113.3 (4)	113.5 (3)
C51-Fa	135.0 (4)	131.7 (8)
C51-Fb	133.2 (3)	135.6 (5)
C51-Fc	133.6 (4)	127.0 (9)
Bindungswinkel (Grad)	trans-a	cis-a
C2-N1-C6	125.5 (2)	124.1 (1)
C2-N1-C8	137.4 (2)	134.5 (2)
C6-N1-C8	94.9 (2)	93.3 (1)
N1-C2-C3	107.2 (2)	109.3 (1)
N1-C2-O21	108.6 (2)	113.0 (1)
C3-C2-O21	113.5 (2)	108.3 (1)

Bindungswinkel (Grad)	trans-a	cis-a
C2-C3-C4	116.3 (2)	116.3 (1)
C3-C4-C5	110.5 (2)	109.7 (1)
C3-C4-C41	106.2 (2)	112.2 (1)
C3-C4-C42	110.0 (2)	104.6 (1)
C5-C4-C41	114.2 (2)	111.3 (1)
C5-C4-C42	109.9 (2)	112.4 (1)
C41-C4-C42	105.9 (2)	106.4 (1)
C4-C5-C6	116.0 (2)	115.9 (2)
C4-C5-C51	123.4 (2)	123.2 (2)
C6-C5-C51	120.3 (2)	120.9 (2)
N1-C6-C5	126.5 (2)	126.9 (2)
N1-C6-C7	91.8 (2)	92.4 (1)
C5-C6-C7	141.6 (2)	140.4 (2)
C6-C7-C8	86.3 (2)	85.9 (2)
N1-C8-C7	86.6 (2)	86.9 (2)
N1-C8-O81	114.9 (2)	113.6 (2)
C7-C8-O81	114.5 (2)	115.7 (2)
C2-O21-C211	112.7 (2)	113.3 (1)
C4-C41-Fa	110.9 (2)	112.1 (2)
C4-C41-Fb	112.7 (2)	112.3 (2)
C4-C41-Fc	110.7 (2)	111.0 (1)
Fa-C41-Fb	108.5 (3)	107.6 (2)
Fa-C41-Fc	106.7 (2)	106.6 (2)
Fb-C41-Fc	106.7 (2)	106.9 (2)
C4-C42-N421	178.9 (2)	176.5 (2)
C5-C51-Fa	113.7 (2)	112.3 (4)
C5-C51-Fb	111.1 (2)	113.8 (3)
C5-C51-Fc	113.9 (2)	115.7 (5)
Fa-C51-Fb	105.5 (2)	101.9 (5)
Fa-C51-Fc	105.0 (2)	106.6 (6)
Fb-C51-Fc	107.1 (2)	105.3 (6)
C8-O81-C811	115.9 (3)	117.0 (2)

Tab. 43. Diedrische Winkel in Grad

im 6gliedrigen Ring

N1-C2-C3-C4	-44.5	-38.0
C2-C3-C4-C5	+47.6	49.6
C3-C4-C5-C6	-26.6	-29.2
C4-C5-C6-N1	+ 6.9	0.0
C5-C6-N1-C2	- 5.7	13.0
C6-N1-C2-C3	+23.8	7.8

im 4gliedrigen Ring

N1-C6-C7-C8	- 4.7	9.1
C6-C7-C8-N1	4.3	- 8.4
C7-C8-N1-C6	- 4.8	9.3
C8-N1-C6-C7	4.9	- 9.5

weitere diedrische Winkel

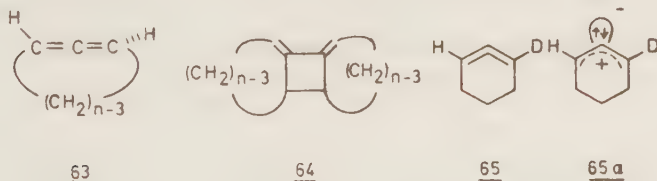
C5-C6-N1-C2	5.7	13.0
C7-C6-N1-C8	- 4.9	- 9.5
C5-C6-N1-C8	171.3	165.5
C7-C6-N1-C2	-170.5	-161.9
N1-C6-C5-C4	- 6.9	0.0
N1-C6-C5-C51	179.6	-178.0
C7-C6-C5-C51	- 6.5	- 6.0
C7-C6-C5-C4	167.0	172.1
C41-C4-C5-C51	40.5	86.5
O21-C2-C3-C4	75.4	-85.4
O81-C8-N1-C2	-77.0	-86.4
C2-C3-C4-C41	-171.9	74.6

5.4. Mechanismus der Bildung der 1:2-Addukte

Der in Schema 11 vorgeschlagene Reaktionsweg enthält als entscheidenden Schritt die reversible Bildung des Ketenimins 59 aus der zwitterionischen Zwischenstufe, die wir auch für die

Das Anion, das aus der Deprotonierung aliphatischer Nitrile hervorgeht, ist ambident. Normalerweise findet die Alkylierung am α -C-Atom statt. NEWMAN et al.¹²³⁾ zeigten 1960, daß in Systemen mit großem Raumanpruch wie 61 die Alkylierung am terminalen anionischen Zentrum, d.i. der Nitrilstickstoff, stattfindet; das Ketenimin 62 wurde isoliert. Auch beim Dinitroacetonitril-Anion wurde dieses Phänomen beobachtet¹²⁴⁾. Obwohl das Bis(methansulfonyl)acetonitril als Natriumsalz mit Methyljodid am α -C-Atom reagiert, liefert die neutrale Verbindung mit Diazomethan in hoher Ausbeute das Ketenimin¹²⁵⁾.

Ketenimine enthalten wie Allene zwei orthogonale π -Systeme und das Zentralstück C=C=N erwies sich in Röntgenstrukturanalysen¹²⁶⁾ als nahezu linear. Die Inkorporierung dieses Strukturelements in einen 6gliedrigen Ring muß hohe Spannung verursachen.



Cyclonona-1,2-dien (63, $n = 9$) ist das kleinste isolierbare cyclische Allen¹²⁷⁾. Beim Versuch, die niederen Homologen 63, $n = 7,8$, herzustellen, gelangte man zu den Allen-dimeren 64, $n = 7,8$ ¹²⁸⁾. Selbst Cyclohexa-1,2-dien (63, $n = 6$) wurde auf verschiedenen Wegen bereitet und in situ durch Cycloaddition abgefangen¹²⁹⁾, wobei übereinstimmende Konkurrenzkonstanten den Zwischenstufen-Charakter belegten¹³⁰⁾. WENTRUP et al.¹³¹⁾ gelang es, 63, $n = 6$, durch Blitzpyrolyse herzustellen und bei

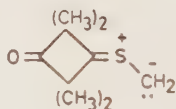
tiefer Temperatur IR-spektroskopisch nachzuweisen. BALCI und JONES¹³²⁾ gewannen Anhaltspunkte, daß 65 seine Chiralität, von einer optisch aktiven Vorstufe herrührend, begrenzt zu halten vermag. Mehrere quantenchemische Rechnungen zeigten einen energetischen Vorzug des chiralen 65, andere einen solchen der planaren Form 65a; nach einer ab initio-Rechnung mit dem 3-21G-Basisatz ist 65 um 3.5 kcal/mol günstiger als 65a¹³³⁾.



66

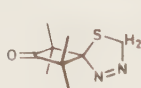


67



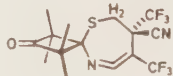
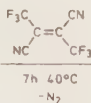
68

Über cyclische Ketenimine ist wenig bekannt. CHAPMAN und LE ROUX¹³⁴⁾ bestrahlten Phenylazid bei 8 K in der Matrix und schrieben eine IR-Absorption bei 1895 cm⁻¹ dem 1-Azacyclohepta-1,2,4,6-tetraen (67) zu, das aus einer Ringerweiterung des Phenylnitrens (66) hervorgeht.



69

trans Dipolarophil in CDCl₃
cis Dipolarophil in CDCl₃



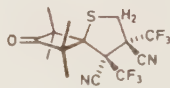
70

mp 87-88°C

78 %

82 %

Ketenimin



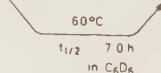
71

mp 78-80°C

20 %

14 %

Cycloadduct



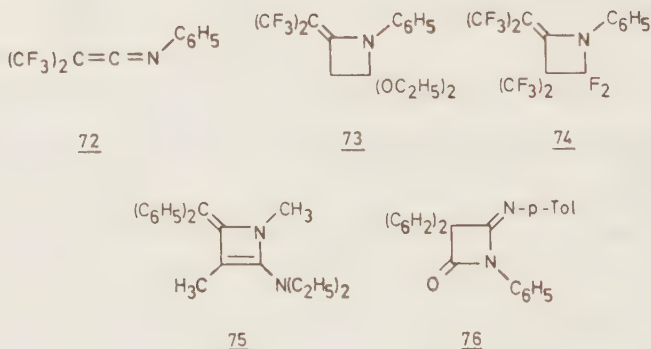
Kürzlich gelang es OSHIMA und MLOSTON¹³⁵⁾ im Münchner Laborato-

rium, bei der Umsetzung des Thiocarbonyl-ylids 68, das aus 69 durch N_2 -Abgabe entstand, mit trans- und cis-BTE das 7gliedrige cyclische Ketenimin 70 neben dem "normalen" Cycloaddukt 71 zu erhalten. Die beiden wurden getrennt und kristallisiert. Das Ketenimin 70 (IR-Absorption bei 2008 cm^{-1}) reagierte leicht mit Wasser oder Methanol unter Bildung des Lactams bzw. des Lactimethers. Der Weg zu 70 und 71 steht in enger Analogie zu meinem Befund einer intramolekularen Ionen-Rekombination eines Carboonium-Zwitterions, welches das 4gliedrige 21 oder das 6gliedrige Ketenimin 59 liefert; hier sind es 71 und 70 mit 5- bzw. 7gliedrigem Ring, die bei der C- bzw. N-Alkylierung des Nitril-Anions entstehen. Die von OSHIMA und MLOSTON aufgefundene Reaktion und meine vorausgehende Klärung der 1:2-Addukte aus BTE und Vinyl-ethern stützen sich wechselseitig.

Die Isolierbarkeit und Lagerfähigkeit von 70 ist erstaunlich und vorrangig¹³⁶⁾ dem Einfluß der Trifluormethylgruppe zuzuschreiben; offenkettige CF_3 -substituierte Ketenimine¹³⁶⁾ sind im Vergleich zu alkyl-substituierten stabilisiert. Die Stabilisierung gespannter ungesättigter Ringsysteme durch CF_3 -Substitution ist bei DEWAR-benzol, Prisman, 3,3'-Dicyclopropenyl¹³⁷⁾ ebenso bekannt wie bei Oxepin, DEWAR-thiophen und verwandten Heterocyclen¹³⁸⁾. Die Chance, das 6gliedrige cyclische Ketenimin 59 zu isolieren, ist allerdings gering, da es zu leicht aus seinem "Energietopf" herausspringt (siehe unten).

Während Ketene leicht 2+2-Cycloadditionen mit Vinylethern eingehen, ist diese Reaktion bei Keteniminen - sie besitzen höhere Orbitalenergien als Ketene - bislang nicht bekannt. Die ein-

zige 2+2-Cycloaddition mit einem elektronen-reichen Olefin die bisher gelang, ist diejenige des CF_3 -substituierten Ketenimins 72 mit Ketendiethylacetal unter Bildung von 73¹³⁹⁾. Daß das gleiche 72 sich auch mit Perfluorisobuten zu 74 vereinigt¹⁴⁰⁾, zeigt das veränderte Reaktivitätsspektrum der Ketenimine, verglichen mit Ketenen. Diphenylketen-N-methylimin tritt mit 1-Diethylaminopropin - zumindest teilweise - zum 4-Methylenazetin-Derivat 75 zusammen¹⁴¹⁾. Ketenimine reagieren, wenngleich langsamer als Ketene, mit Wasser, Alkoholen und Aminen, also Basen HB ¹⁴²⁾.



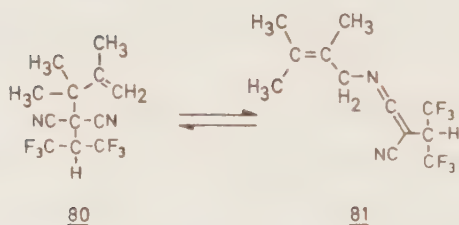
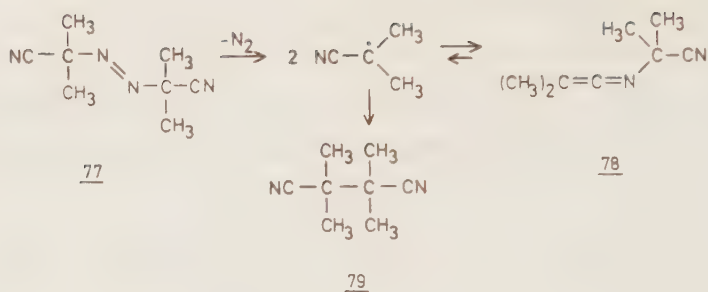
Auch die Vereinigung des Ketenimins 59 mit Vinylether ist in der Konkurrenz mit der Bildung des Cyclobutans 21 nicht rasch. Es bedarf hoher Konzentration an Vinylether, bzw. der Verwendung als Solvens, um aus trans-BTE 57 % 1:2-Addukte 51 neben 41 % 21 entstehen zu lassen (Tab. 35). Die in der Anlagerung des Vinylethers liegende Sonderreaktion hängt wohl mit der hohen Spannung des 6gliedrigen cyclischen Ketenimins 59 zusammen.

Im Gegensatz zu Ketenen, die Vinylether an der CC -Doppelbindung cycloaddieren, scheinen Ketenimine elektronen-reiche Mehrfach-

bindungen allgemein an der CN-Doppelbindung aufzunehmen; neben meinem 1:2-Addukt 51 bezeugen dies auch 73 und 75. Andererseits werden elektronen-arme Doppelbindungen wie die des Phenyl-isocyanats (Addukt 76), Nitrosobenzols und cis-Azobenzols an der CC-Doppelbindung der Ketenimine angelagert¹⁴²⁾.

Das oben erwähnte 57:43-Verhältnis der 1:2- und 1:1-Addukte aus BTE und Methylvinylether ist der Mindestwert, mit dem das Zwitterion in die intramolekulare N- vs. C-Alkylierung eintritt. Was passiert mit dem Ketenimin 59, das nicht vom Vinylether abgefangen wird? Beim Versuch mit trans-BTE-Überschuß (Tab. 35) ging die Ausbeute an 1:2-Addukt 51 auf 3 % zurück zugunsten von 97 % der Cyclobutane 21. Die Bildung des Ketenimins 59 aus dem Zwitterions muß also reversibel erfolgen; die Ringöffnung von 59 konkurriert als Reaktion erster Ordnung mit der Cycloaddition des Vinylethers als Reaktion zweiter Ordnung. Das Verhältnis muß von der Vinylether-Konzentration (Tab. 35) abhängen.

Eine hübsche Bestätigung für die 1983 postulierte Umwandlung von 59 → 21 über das Zwitterion bietet die von OSHIMA¹³⁵⁾ studierte "Umlagerung" 70 → 71; die kinetische Messung dieser vollständig ablaufenden Isomerisierung ergab eine Halbwertszeit von 7 h bei 70°C. Verglichen mit 70 muß die Umlagerung 59 → 21 viel rascher verlaufen, da ich diese BTE-Cycloadditionen bei Raumtemperatur durchführte; die höhere Ringspannung des 6gliedrigen Ketenimins 59 ist für die rasche Rückkehr zum Zwitterion verantwortlich.



Photochemische Umlagerungen von Ketenimininen in Nitrile sind beschrieben¹⁴²⁾. Ein Beispiel von thermischer Umwandlung bietet das Ketenimin 78. Das als Initiator viel verwendete Azoisobutyronitril 77 zerfällt beim Erwärmen in Cyanisopropyl-Radikale, die sich zu 78 und 79 zusammenlagern; auch für das Cyanisopropyl-Radikal gibt es also eine ambidente Reaktivität. Die Umlagerung 78 + 79, die man beim Erwärmen beobachtet, kommt nachweislich durch Dissoziation und erneute Kombination zustande¹⁴³⁾. Ein weiteres Beispiel bietet die sigmatrope Umlagerung von 80 in 81¹²⁾.

5.5. Zum sterischen Ablauf der Bildung der 1:2-Addukte

Die Cyclobutane 21 aus BTE enthalten drei Chiralitätszentren. Das an C-2 geht bei der Bildung des cyclischen Ketenimins 59

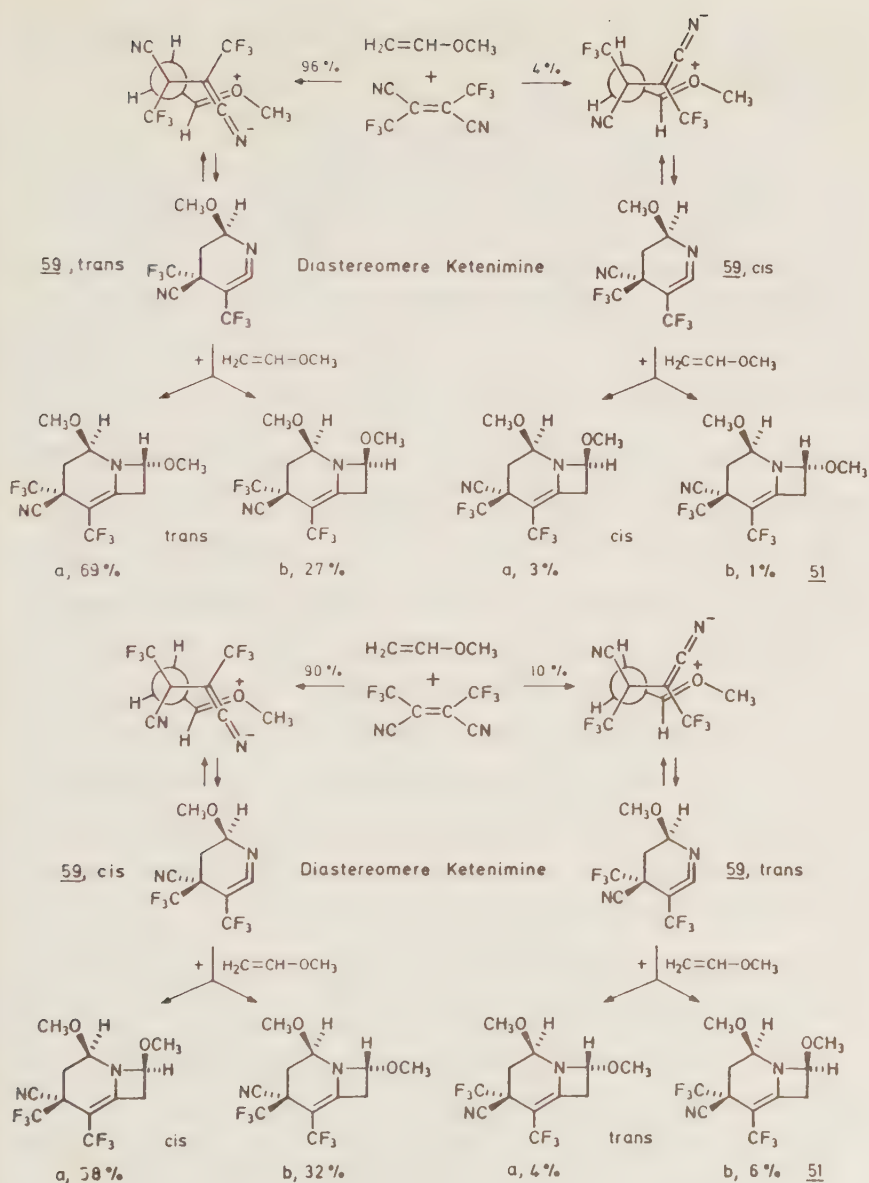
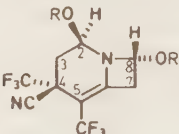
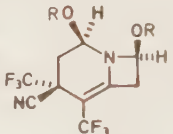
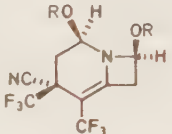
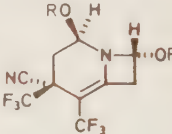


Abb. 33. Stereochemie der 1:2-Addukt-Bildung

Tab. 44. Azabicycloocten-Derivate aus BTE und Alkylvinylether bei Raumtemperatur; ^{19}F -NMR-Analyse der Diastereomeren-Verhältnisse

					
BTE	OR	trans-a	trans-b	cis-a	cis-b
trans	OCH ₃	69	27	3	1
cis	OCH ₃	4	6	58	32
trans	OC ₂ H ₅	66	27	5	2

verloren. Wie aus Abb. 33 ersichtlich, sind zwei asymmetrische C-Atome (C-2 und C-4 in 51) für die Bildung zweier diastereomerer Ketenimine verantwortlich. Ein drittes asymmetrisches C-Atom wird bei der Anlagerung der zweiten Vinylether-Molekel im 4gliedrigen Ring geschaffen. Das kumulierte Bindungssystem des Ketenimins kann ein weiteres Element der Chiralität beinhalten. Da in den 1:2-Addukten der nur schwach pyramidalisierte Stickstoff zweifellos leicht durchschwingen kann, bieten die 1:2-Addukte keine Information, die einen Rückschluß auf die Chiralität der Ketenimin-Gruppe erlaubt. Desgleichen bleibt die Akzeptor-Rotation auf der Stufe des Zwitterions unsichtbar.

Ausgehend von trans- und cis-BTE fielen die diastereomeren 1:2-Addukte in ähnlich unterschiedlichen Verhältnissen an wie die Cyclobutane (Tab. 44). Der Übergang vom Methyl- zum Ethylvinylether änderte das Mengenverhältnis nur unwesentlich. Dieses Diastereomeren-Verhältnis war für die Versuche mit 20, 63 und 354 Äquivalenten Ethylvinylether (Tab. 35) innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche.

Aus trans-BTE und Methylvinylether gehen die Cyclobutane 21,trans-1 und cis-2, die 1-CF₃ und 3-OCH₃ trans-ständig enthalten, zu 79 % hervor (Kap. 4.1.5). Die 1,3-Zentren finden sich in C-4 und C-2 der 1:2-Addukte 51 und stellen dort gar 96 % des Gesamtprodukts (51,trans-a + trans-b, siehe Abb. 33, oben). Im Hauptweg der Cyclobutan-Bildung aus cis-BTE werden die Konfigurationen 1SR,3RS (1-CF₃ und 3-OCH₃ cis-ständig) zu 91 % angelegt (21,trans-2 + cis-1). Es sind 90 % der 1:2-Addukte (51,cis-a + cis-b) aus cis-BTE, die 2-OCH₃ und 4-CF₃ cis-ständig enthalten (Abb. 33). Die konfigurative Übereinstimmung der mit großem Vorzug entstehenden 1:1- und 1:2-Addukte weist auf die Gemeinsamkeit der zwitterionischen Zwischenstufe.

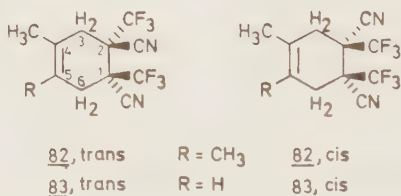
Wenn die cyclischen Ketenimine 59 die zweite Molekel Methylvinylether über das Zwitterion 60 aufnehmen, wird auf der Stufe 60 → 51 (Schema 11) über die Konfiguration an C-8 des Azabicyclooctans entschieden. Man darf einen richtenden Einfluß des 2-OCH₃ im Sinne einer bevorzugten Bildung der 1:2-Addukte mit trans-ständigen CH₃O-Gruppen erwarten, was in der Tat mit rund 2:1 erfüllt ist. Weitergehend: Das Verhältnis von trans-a zu trans-b - beide entstehen aus dem trans-Ketenimin - sollte im Produkt aus trans- und cis-BTE übereinstimmen. Entsprechendes gilt für 51,cis-a und cis-b, die beide über das cis-Ketenimin entstehen. Diese Beziehung findet sich nur im Verhältnis trans-a/trans-b = 4 %/6 % aus cis-BTE durchbrochen (Tab. 44); die Fehlerbelastung der Acht-Komponenten-Analyse mit Hilfe des ¹⁹F-NMR-Spektrums trifft vornehmlich die kleinen Prozentzahlen.

6. (4+2)-Cycloadditionen des 1,2-Bis(trifluormethyl)-
ethylen-1,2-dicarbonitrils

6.1. Einzelbesprechung mit Strukturbeweisen

6.1.1. Methylierte Butadiene

Die Umsetzungen des trans- und cis-BTE mit 2,3-Dimethylbutadien vollzogen sich rasch, quantitativ und stereospezifisch. Nach Abdampfen des Solvens blieben die DIELS-ALDER-Addukte 82,trans bzw. 82,cis schmelzpunkt- und analysenrein zurück. cis-BTE stand 99.7-proz. zur Verfügung; die ^{19}F -NMR-Analyse des Rohproduktes ließ 82,cis in der Größenordnung von 0.3 % neben 82,trans erkennen.

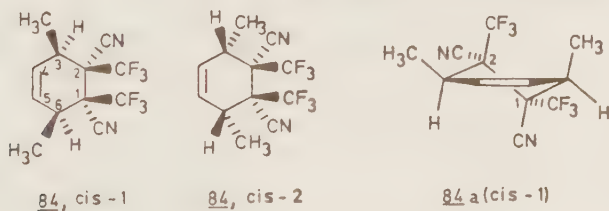


Die cis-Beziehungsanalyse (Kap. 3.2) sagt für 82,cis eine stärkere Entschirmung des ^{19}F -NMR-Singulett voraus als für 82,trans. Mit δ -67.2 für 82,cis und -69.8 für 82,trans fand sich dies erfüllt. Warum ist der Unterschied so klein? Die Cyclohexen-Derivate treten in Halbsessel-Konformationen auf mit diedrischen Winkeln von annähernd 60°. Die δ_{F} -Werte legen nahe, daß die ee-Wechselwirkung der CF_3 -Gruppen in 82,cis etwas größer ist als die der ea-Beziehung in 82,trans. Vielleicht treten spezifische Wechselwirkungen des $\alpha\text{-CF}_3$ mit den π -Orbitalen der Doppelbindung hinzu.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 82,trans erscheinen die 3- H_2 und 6- H_2 als AA'BB'-System (Homoallylkopplung); die näherungsweise Auswertung als zwei gleiche AB-Spektren mit $J_{\text{gem}} = 17 \text{ Hz}$ ist möglich.

In den Isopren-Addukten 83,trans und 83,cis, gleichfalls stereospezifisch erhalten, ist das Symmetrieelement verloren gegangen. Für 83,cis beobachtete man zwei Quartetts im ^{19}F -NMR-Spektrum bei δ -66.9 und -67.3, wobei eine Feinstruktur kleine J_{FH} -Kopplungen anzeigt; $^5J_{\text{FF}} = 9.0 \text{ Hz}$ ist infolge des größeren diedrischen winkels etwas kleiner als in den Cyclobutanen 21,cis-1 (11.4 Hz) und 21,cis-2 (11.2 Hz).

In 83,trans sind die δ_{F} -Werte noch näher gerückt; die Multipletts erscheinen um δ -69.9 zentriert. Die Verschiedenheit der δ_{H} für 3- H_2 und 6- H_2 tut sich in Multiplettstrukturen kund.



Die Reaktion des cis-BTE mit (EE)-Hexa-2,4-dien war vollständig und stereospezifisch, aber erheblich langsamer als die des 2,3-Dimethylbutadiens. Sowohl die Methyl- als auch die CF_3 -Signale wiesen auf ein 73:27-Verhältnis von 84,cis-1 und 84,cis-2. Die Symmetrieebene vereinfacht die NMR-Spektren. Das all-cis-Isomere besitzt in der Halbsessel-Konformation 84a ein a- und ein e- CF_3 sowie zwei gauche-Wechselwirkungen CF_3/CH_3 ; die zweite Halbsessel-Form ist enantiomer und mit der ersten durch eine σ -Ebene verbunden. In der trans,cis,trans-Konfiguration dagegen hat man im Halbsessel 84b eine gauche- und eine anti-Wechselwirkung von

vic-CF₃/CH₃. Die cis-Beziehungsanalyse (Kap. 3.2) lehrte, daß auch cis-vic-CH₃ zur Entschirmung des CF₃-Signals beiträgt. Die stärkere Entschirmung sollte somit in der all-cis-Konfiguration auftreten. Im Hauptprodukt findet man $\delta(\text{CF}_3)$ -59.4, im Nebenprodukt -64.3; ersteres ist somit 84,cis-1, das zweite 84,cis-2.

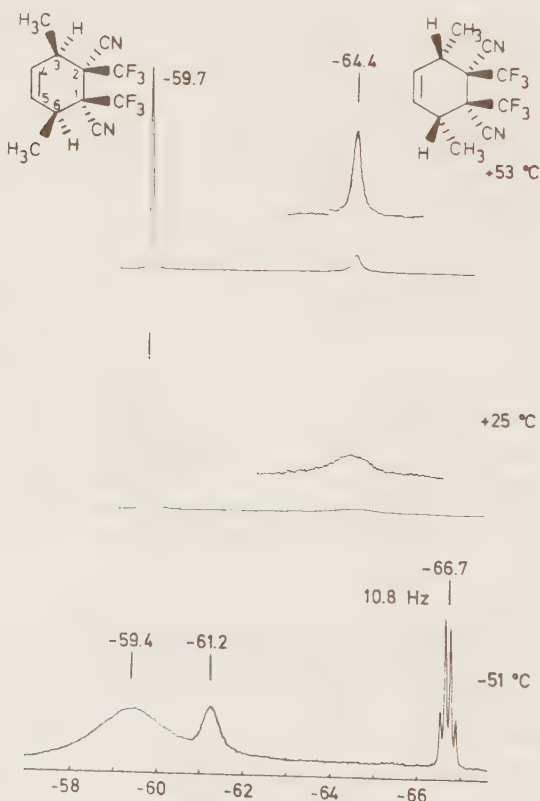
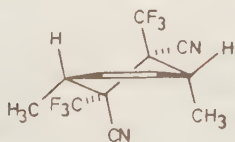


Abb. 34. ¹⁹F-NMR-Spektren von 84,cis-1 und cis-2 bei variabler Temperatur in CDCl₃ bei 94.1 MHz

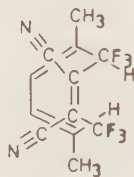
Im ¹H-NMR-Spektrum von 84,cis-1 ist das CH₃-Dublett bei δ 1.42 mit $J = 7.0$ Hz zusätzlich quartett-aufgespalten mit $^5J_{\text{FH}} = 1.5$ Hz. Bei 84,cis-2 ist lediglich eine Verbreiterung des CH₃-Dubletts

sichtbar, im Einklang mit der Konfigurationszuweisung.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 34) ist bei 53°C das Singulett von 84,cis-1 scharf, das von cis-2 bei δ -64.4 (CDCl_3) dagegen stark verbreitert; bei 25°C zerfließt es im Untergrund und ist nur noch bei Verstärkung sichtbar. Bei -51°C treten zwei getrennte CF_3 -Signale für cis-2 bei δ -61.2 und -66.7 auf, wobei das letztere schon als scharfes Quartett mit $^5J_{\text{FF}} = 10.8$ Hz erscheint. Im Halbsessel 84b von cis-2 wird man dem axialen CF_3 das Quartett bei δ -66.7 zuordnen, während das e- CF_3 von der gauche-ständigen Methylgruppe entschirmt wird und bei -61.2 auftritt. Ob das letztere Signal infolge Rotationsbehinderung der CF_3 -Gruppe noch nicht aufgelöst ist, sei dahingestellt. Bei -51°C ist das Signal der all-cis-Form 84,cis-1 bei δ -59.4 stark verbreitert; die Koaleszenztemperatur für die Signale des a- und e- CF_3 liegt aber noch tiefer.



84 b (cis-2)



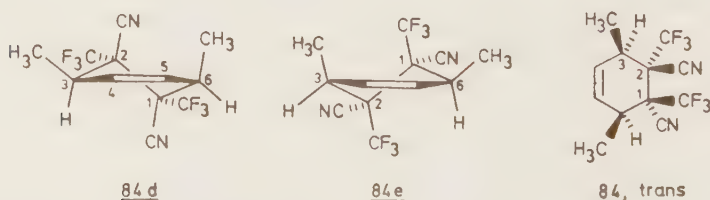
84 c

Der hier in Frage kommende dynamische Prozeß ist die Inversion Halbsessel $\rightleftharpoons$ Halbwanne $\rightleftharpoons$ Halbsessel. Sollte die Häufung von ekliptischen CH_3/CF_3 - und CF_3/CF_3 -Wechselwirkungen nicht die Inversionsbarriere von 84,cis-1 höher machen als diejenige von cis-2, wo die Halbwanne nur unter ekliptischen CF_3/CF_3 leidet? Folgender Ausdruck verbindet die Beziehung $k_{\text{coal}} = 2.22 \delta\nu$ bei der Koaleszenztemperatur T_c mit der EYRING-Gleichung¹⁴⁴⁾:

$$\Delta G^\ddagger = RT_C \ln \frac{k_B T_C}{h \cdot 2.22 \cdot 5v}$$

Bei gegebenem $\Delta G^\ddagger$ wird T_C also um so höher gefunden, je größer die Differenz der chemischen Verschiebungen ist. Das Modell lehrt nun, daß im Halbsessel 84a von cis-1 jede CF_3 -Gruppe eine gauche-Wechselwirkung mit CH_3 unterhält, in cis-2 (84b) dagegen nur eine der beiden. Für cis-2 ist also ein erheblich größeres δv zu erwarten als für cis-1. Dieser Effekt überkompensiert leicht den Unterschied der $\Delta G^\ddagger$ -Werte.

Beim in Abb. 34 illustrierten Beispiel beträgt δv 5.5 ppm = 518 Hz. Schätzt man die Koaleszenztemperatur mit +20°C bzw. 0°C ab, so führt obige Gleichung zu einer Barriere von $\Delta G^\ddagger$ = 13.0 bzw. 12.1 kcal/mol. Im Cyclohexen selbst (bzw. einem Okta-deutero-Derivat) wurde die Inversionsbarriere zu 5.4 kcal/mol gemessen¹⁴⁵⁾.



Mit $\Delta \Delta G^\ddagger = 0.6$ kcal/mol ist die Bildung der all-cis-Konfiguration 84,cis-1 trotz der höheren konformativen Spannung vor cis-2 bevorzugt. Das ALDERSche endo-Prinzip, verallgemeinert mit der maximalen Überlappung der π -Systeme im Übergangszustand, sollte gemäß 84c dem Addukt 84,cis-2 den Vorzug geben. Welche Kräfte hier im Übergangszustand die Kontrolle übernehmen, ist unklar;

weiter unten wird gezeigt, welchen Schwierigkeiten das endo-Prinzip bei Dienophilen mit CF_3 - und CN-Substitution begegnet.

Die Umsetzung des trans-BTE mit (E,E)-2,4-Hexadien erbrachte zu 98 % das reine 84,trans. 84,trans ist chiral und die konzentrierte Cycloaddition läßt nur einen (racemischen) Cyclohexen-Abkömmling erwarten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man Quartetts bei δ -64.0 und -65.6, das erstere verbreitert; $^5J_{\text{FF}}$ ist mit 12.4 Hz recht groß. Ein Blick auf die Halbsessel-Konformation 84d lehrt, daß jede der äquatorialen CF_3 -Gruppen einen gauche- CH_3 -Nachbarn besitzt. Zwei Gründe seien angeführt, warum die $\delta(\text{CF}_3)$ dennoch verschieden sind:

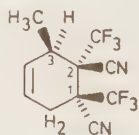
1. Im Cyclohexen-Halbsessel sind die diedrischen Winkel von cis-Nachbarn an der 1,6- und 2,3-Bindung $< 60^\circ$, die von trans-Nachbarn $> 60^\circ$. Dies erhöht im Formelbild 84d die tieffeld-verschiebende Wirkung der 6- CH_3 auf die 1- CF_3 , verglichen mit 3- CH_3 /2- CF_3 .

2. Die Population der Konformation 84e mit diaxialen CF_3 ist nicht vernachlässigbar klein. Hier kommt nur noch dem 1- CF_3 eine gauche-Wechselwirkung mit 6- CH_3 zu, den δ -Unterschied verstärkend; 1- CF_3 wird durch die sehr nahe cis-3- CH_3 entschirmt.

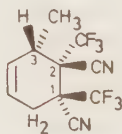
Das Methyl-Dublett, das im ^1H -NMR-Spektrum bei δ 1.56 mit 7.0 Hz auftritt und noch eine zusätzliche Quartett-Aufspaltung mit $^5J_{\text{FH}} = 1.5$ Hz aufweist, ist vermutlich 3- CH_3 von 84,trans zuzuschreiben.

trans-1-Penta-2,4-dien wurde lediglich mit trans-BTE umgesetzt und erbrachte 96 % Kristallgemisch, in welchem laut ^{19}F -NMR-

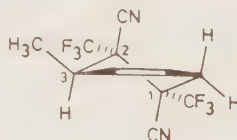
Analyse 85,trans-1 und trans-2 im 64:36-Verhältnis vertreten waren. Die δ_F von 83,trans-1 bei -65.0 und -68.3 und die von trans-2 bei -64.9 und -69.8 bieten eine Basis für die konfigurate Zuordnung. Beide Halbsessel-Konformationen mit diäquatorialen CF_3 -Gruppen - 85a für 85,trans-1 - besitzen eine gauche- CF_3/CH_3 -Wechselwirkung. Die Unterschiede in den diedrischen Winkeln, $> 60^\circ C$ für trans-1 und $< 60^\circ C$ für trans-2, lassen 2- CF_3 in trans-2 bei tieferem Feld erwarten als trans-1. Mit 65.0 und 64.9 erlauben diese Signale keine Unterscheidung.



85, trans -1

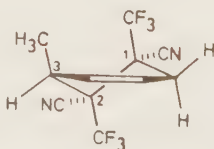


85, trans -2



85a (trans-1)

Im Halbsessel 85b mit diaxialen CF_3 -Gruppen sollte bei trans-1 wegen cis-Beziehung von 3- CH_3 und 1- CF_3 der 1- CF_3 eine größere Entschirmung zukommen als bei trans-2, wo 3-H und 1- CF_3 diaxial zueinander stehen.



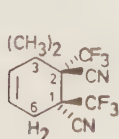
85b (trans-1)

Damit müßte trans-1 das Addukt mit trans-ständigen 3- CH_3 und 2- CF_3 sein, wie auch die Gegenüberstellung von trans 82, 83 und 88 vs. 86,trans lehrt.

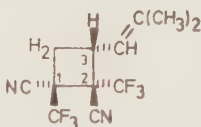
6.1.2. 4-Methyl-1,3-pentadien und 2-Methoxybutadien

Schon in Kap. 1.3 wurde erwähnt, daß sich 4-Methylpenta-1,3-dien mit TCNE zu den 4- und 6gliedrigen Ringen 9 bzw. 10 vereinigt. Aus der hohen Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Solvenspolarität schloß STEWART⁴⁴⁾, daß eine offenkettige zwitterionische Zwischenstufe auftreten müsse. Der Anteil des Cyclohexen-Derivats 10 am Produkt betrug 17 % in THF bei 57°C, stieg auf 30 % in Cyclohexan bei 65°C, während in Nitromethan nur der Cyclobutan-Abkömmling 9 erhalten wurde. Für das unterschiedliche Produktverhältnis wurde entweder ein Wechsel im Mechanismus oder Wege über verschiedene Konfigurationen des Zwitterions verantwortlich gemacht. Das System von STEWART⁴⁴⁾ enthielt keine stereochemische Sonde.

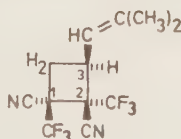
BTE ist dem TCNE in der Elektrophilie unterlegen, gestattet aber Aussagen über den sterischen Ablauf. Im folgenden seien Versuche beschrieben, die eine gründliche Studie nicht ersetzen sollen.



86, trans



87, trans-1



87, trans-2

Die relativ langsame Umsetzung des trans-BTE mit 4-Methyl-1,3-pentadien erbrachte 87 % destilliertes Produkt, das laut ¹⁹F-NMR-Analyse (relative Ausbeuten) 77 % 86,trans, sowie 15 % 87,trans-1 und 8 % 87,trans-2 enthielt; vor der Destillation war die Zusammensetzung identisch. Lediglich 86,trans wurde rein und kristallin erhalten.

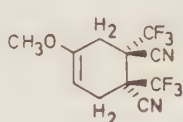
Addukt 86,trans weist im ^{19}F -NMR-Spektrum ein scharfes Quartett bei δ -68.4 (ähnliche Lage wie 1-CF_3 in 85,trans-1 und trans-2) und ein verbreitertes bei -61.6 mit $^5J_{\text{FF}} = 12.2$ Hz auf. Das 2-CF_3 unterhält im Halbsessel mit äquatorialen CF_3 -Gruppen zwei gauche-Wechselwirkungen mit 3-Methyl, in der diaxialen Konformation deren eine; der entschirmende Methyleinfluß ist daher stärker als bei den Monomethyl-Verbindungen 85,trans-1 und trans-2 (2-CF_3 bei δ -65.0, -64.9), was sich in δ -61.6 äußert. Das ^1H -NMR-Spektrum bildet eine Methylgruppe als scharfes Singulett bei δ 1.59, die zweite als Quartett bei δ 1.63 mit $^5J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz ab.

Die ^1H -NMR-Signale von 87 sind in den Gemischspektren weitgehend überlagert; lediglich allylständiges 3-H (δ 3.92) und Vinyl-1'-H (δ 5.0-5.9) sind erwähnenswert. Die Singuletts im ^{19}F -NMR-Spektrum bei δ -70.4 und -70.7 für 87,trans-1 und bei -67.0 und -72.6 für 87,trans-2 sprechen für Cyclobutane mit trans-ständigen CF_3 -Gruppen. Die ähnlichen δ -Werte für 87,trans-1 rühren davon her, daß die trans-vic- und die cis-1,3-ständige Isobutenylgruppe in gleicher Größenordnung entschirmen; mit dem konfigurativen Wechsel in 3-Stellung kommt es dann zu größerem und kleinerem $\delta(\text{CF}_3)$ in 87,trans-2. Auch die ^{13}C -Spektren schließen sich den früher untersuchten Cyclobutanen an.

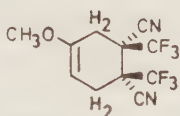
Eine verbindliche Aussage über den sterischen Ablauf muß sich auf noch ausstehende Versuche mit cis-BTE stützen.

Beim Angriff des BTE auf C-1 des 2-Methoxybutadiens würde ein Zwitterion von der Stabilisierung durch die Methoxyl-Gruppe profitieren. Tatsächlich traten auch hier, wenngleich untergeord-

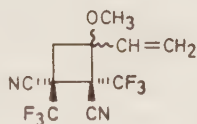
net, Cyclobutane auf. Die ^{19}F -NMR-Analyse des mit trans-BTE erhaltenen Rohprodukts zeigte DIELS-ALDER-Produkt 88 und die (2+2)-Cycloaddukte 89 im Verhältnis 97:3 an. Umkristallisieren ergab das reine 88, trans.



88, trans



88, cis



89, trans-1
und trans-2

Das ^1H -NMR-Singulett bei δ 3.61 weist auf Bindung des Methoxyls am olefinischen C-Atom von 88, trans. Die $\delta(\text{CF}_3)$ findet man - im Einklang mit der trans-Stellung der beiden CF_3 -Gruppen - bei -69.3 und -69.8; die Quartetts zeigen $^5J_{\text{FF}} = 9.3$ Hz. Die starke IR-Schwingung bei 1688 cm^{-1} ist dem C=C des Enolethers zuzuordnen.

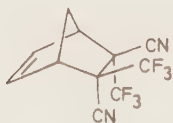
Die Gegenwart kleiner Mengen an zwei Cyclobutanen 89 wurde aus den CF_3 -Singulett-Paaren bei δ -65.2 und -70.3 für trans-2 sowie bei -63.9 und -69.9 für trans-1 diagnostiziert; die Integrale zeigen ein 8:2-Verhältnis an. Die Singuletts sprechen für trans-ständige CF_3 -Gruppen. Das Vorhandensein zweier entschirmender Substituenten in 3-Position erlaubt eine Zuordnung von trans-1 und trans-2 nicht.

Die Reaktion des cis-BTE mit 2-Methoxybutadien und anschließende Hochvakuum-Destillation erbrachte 95 % öliges Addukt, das zu 99.6 % aus 88 (cis/trans = 90:10) und 0.4 % 89 (trans-1/trans-2 $\approx$ 9:1) bestand. Die wechselseitige Entschirmung der CF_3 -Gruppen

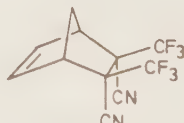
in 88, cis tut sich in δ_F -66.5 und -67.6 kund. Das Modellsystem bedarf weiterer Bearbeitung: Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf das Verhältnis 88:89 und auf den sterischen Ablauf; Isomerisierung 88, trans $\nleftrightarrow$ cis sowie 89 $\nleftrightarrow$ 88.

6.1.3. Einige cyclische Diene sowie 1,4-Diphenyl-1,3-butadien

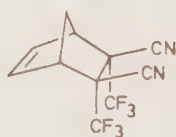
Die sehr raschen Anlagerungen von trans- und cis-BTE an Cyclopentadien liefen quantitativ und stereospezifisch ab, wie es der konzertierte Mechanismus erfordert. Im Einklang mit der Erwartung traten ein trans- und zwei cis-Addukte auf.



90, trans



90, cis-1

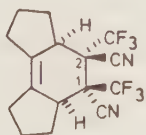


90, cis-2

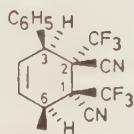
Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 90, trans erschienen CF_3 -Singulets bei δ -65.1 und -66.3; das starre Gerüst erlaubt also keine nennenswerte Kopplung. Es wurde beschrieben, daß das F-Signal bei exo-5,6-bis(trifluormethyl)-substituierten Bicyclo(2.2.1)hept-2-enen um 1.8 bzw. 1.4 ppm tieffeld-verschoben ist, verglichen mit den endo-substituierten¹⁴⁶⁾; 1.2 ppm ergaben sich bei 90, trans als Unterschied.

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Integrale wiesen auf ein 90:10-Verhältnis von 90, cis-1/cis-2. In den cis-Addukten tritt die wechselseitige Entschirmung der äquivalenten CF_3 -Gruppen zusätzlich auf: δ -61.4 und -63.0 sind somit 90, cis-1 bzw. cis-2 zuzuweisen.

Eine sekundäre Orbitalwechselwirkung mit den π -Orbitalen der Substituenten - die Grundlage des endo-Prinzips von K. ALDER - sollte auf die Nitrilgruppen des BTE beschränkt sein, d.h. 90,cis-1 wird als Hauptprodukt erwartet. Die nähere Prüfung läßt diese Erwartung nicht eindeutig erscheinen. Das endo/exo-Verhältnis bei der Addition an Cyclopentadien beträgt 1.35 für Acrylnitril, 0.39 für trans-Crotonitril, 3.9 für cis-Crotonitril und nur 0.14 für Methacrylnitril bei 25°C¹⁴⁷⁾. Die endo-dirigierende Kraft der Methylgruppe übersteigt also die der Nitrilgruppe. Bei der Anlagerung der trans-Crotonsäure an Cyclopentadien fand man endo/exo 1.69 bezüglich des Carboxyls; mit $F_3C-CH=CH-CO_2H$ dreht sich das Verhältnis zu 0.36 um, d.h. CF_3 genießt bei der endo-Plazierung einen 2.8fachen Vorzug¹⁴⁸⁾. Schließlich wurde für 3,3,3-Trifluorpropen ein exo/endo-Verhältnis von 4 bei 135°C gefunden¹⁴⁹⁾. Diese Phänomene würden ein Verhältnis 90,cis-1/cis-2 ≤ 1 erwarten lassen. Das komplexe Zusammenspiel von sekundären Orbital-, elektrostatischen und sterischen Effekten harret trotz intensiver Bearbeitung noch der Klärung^{36a,150,151)}.



91, trans



92, trans

1,1-Dicyclopentenyl ist ein tetrasubstituiertes Butadien. Die Vereinigung mit trans-BTE war in Sekundenfrist abgeschlossen

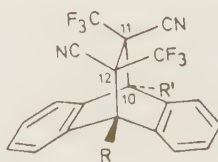
und lieferte quantitativ das kristalline 91,trans. Das Auftreten von zwei CF_3 -Signalen belegt die trans-ständigen CF_3 -Gruppen ebenso wie die δ -Werte -64.4 und -64.9. Der kleine Unterschied überrascht ebenso wie $^5J_{\text{FF}} = 10.4 \text{ Hz}$, da die Angliederung der beiden Cyclopentan-Ringe laut Modell die Halbwanne des Cyclohexens begünstigen sollte. Das Massenspektrum verrät mit Dicyclopentenyl-Radikalkation als Basispeak die Neigung zur Retro-DIELS-ALDER-Reaktion.

Die langsame Umsetzung des trans-BTE mit (E,E)-1,4-Diphenylbutadien lieferte 87 % Rohkristallisat von 92,trans. Mit $\delta(\text{CF}_3)$ -62.1 und -64.2 zeigen die Quartetts eine kräftige Entschirmung an. Allyl- und Homoallylkopplung sind dafür verantwortlich, daß die Ringprotonen als Multipletts erscheinen.

6.1.4. Anthracen und Derivate

trans-BTE reagierte mit Anthracen in Methylenchlorid in 2 Tagen ab, wie das Verblässen der tiefroten EDA-Komplexfarbe zeigte. Ebenso wie bei den rascheren Anlagerungen an 9-Methylantracen und an 9,10-Dimethylantracen waren die quantitativ erhaltenen Rohprodukte nur wenig verunreinigt. Bei 9-Methoxyanthracen sank die Ausbeute auf 92 % und die Violettfärbung des farblosen Addukts beim Schmelzen zeigte die Rückspaltung zum EDA-Komplex an.

	R	R'
<u>93</u>	H	H
<u>94</u>	CH_3	H
<u>95</u>	CH_3	CH_3
<u>96</u>	OCH_3	H



Tab. 45. NMR-Daten der Addukte 93-96

Formel-Nr.	$\delta(\text{CF}_3)$ in CH_2Cl_2	$^5J_{\text{FF}}$ (Hz)	$\delta(10\text{-H})$ in CDCl_3	$\delta(\text{CH}_3)$
<u>93</u>	-65.7		4.90	
<u>94</u>	-60.2 -65.5	4.2	4.61	2.18
<u>95</u>	-59.7			2.31
<u>96</u>	-60.5 65.4	3.7	4.79	4.13

Der $\delta(\text{CF}_3)$ -Wert von 93 (-65.7 in Tab. 45) verrät eine kräftige Entschirmung. Die beiden CF_3 -Gruppen schließen im starren bicyclischen System einen diedrischen Winkel von 120° ein. Im 2,3-Dimethylbutadien-Addukt 82, trans gab es δ -69.8 bei einem diedrischen Winkel von ca. 60° in der diäquatorialen Konformation. Der Entschirmungskegel der aromatischen Kerne in 93 muß also beteiligt sein.

Die $\delta(12\text{-CF}_3)$ der 9-Methyl- und 9-Methoxy-Verbindungen 94 bzw. 96 zeigten nahezu gleiche Tieffeld-Verschiebungen um 5 ppm für diese beiden Substituenten, während $\delta(11\text{-CF}_3)$ unbeeinflusst bleibt. Auffallend klein ist auch die Kopplung $^5J_{\text{FF}}$ (Tab. 45), die stark vom Diederwinkel abhängt und natürlich nur bei Nichtäquivalenz der CF_3 -Gruppen (94, 96) sichtbar wird.

Während das CF_3 -Singulett beim Anthracen-Addukt 93 scharf ist, ist dasjenige des 9,10-Dimethylanthracen-Addukts 95 bei 54°C breit und verschwindet bei 25°C im Untergrund (Abb. 35). Bei -25°C wachsen im 2:1-Verhältnis ein Pseudoquintett bei δ -55 und ein Pseudotriplett bei -71.5 auf, die bei -51°C als wohlaus-

gebildetes ABX-System erscheinen. Eine F,H-Kopplung ist nicht beteiligt, da das Phänomen auch bei ^1H -Breitband-Entkopplung auftrat.

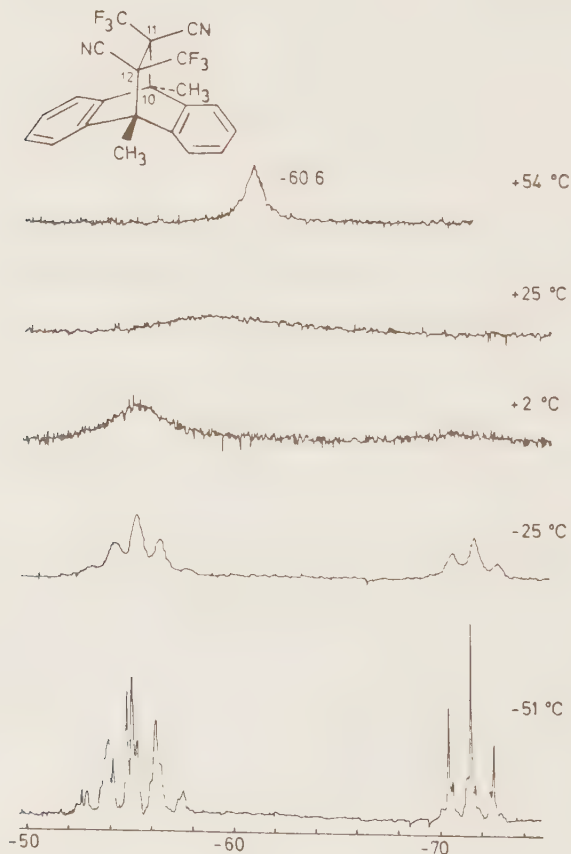


Abb. 35. ^{19}F -NMR-Spektrum von 95,trans in Toluol bei verschiedenen Temperaturen, 94.1 MHz

Es dürfte sich um eine Rotationsbehinderung der CF_3 -Gruppe handeln. Die δ -Werte in diesem ABX-System legen ein zahnradartiges

Ineinandergreifen von CF_3 und CH_3 nahe, wobei eine C-H von zwei C-F bewegungsgehindert wird. Die dritte C-F weist in die Gegenrichtung und ist dem entschirmenden Einfluß des CH_3 entzogen.

Die oben erwähnte Koaleszenztemperatur-Gleichung gibt einen Näherungswert für die Energiebarriere, wenn man $T_c = +20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ annimmt; $\delta\nu$ beläuft sich auf $16.3\text{ ppm} = 1530\text{ Hz}$. Man erhält:

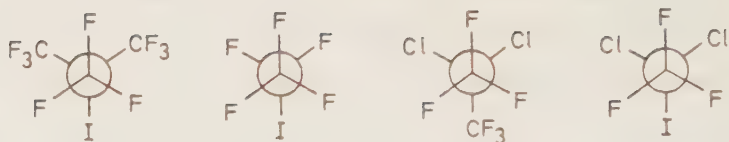
$$\begin{aligned}\Delta G^\ddagger &= 4.57 T_c (9.97 + \log T_c - \log \delta\nu) 10^{-3} : \\ &= 12.4\text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

Dieses Resultat würde für ein AX-System gelten; wir haben $\delta\nu$ aber im A_2X -System definiert.

Beim Methylantracen-Addukt 94 ist nur die entschirmte 12-CF_3 -Gruppe bei $\delta -60.2$ in den dynamischen Prozeß einbezogen, wie die Halbwertsbreite von 6 ppm (!) bei 29°C anzeigt. Die 11-CF_3 -Gruppe wird als Quartett sichtbar. Ein entsprechendes Phänomen beobachtet man - in vermindertem Ausmaß - beim 9-Methoxyanthracen-Addukt 96.

Die Rotationsbehinderung der CF_3 -Gruppe wurde von WEIGERT und MAHLER¹⁵²⁾ an Beispielen untersucht, bei denen die Koaleszenztemperatur T_c wesentlich tiefer liegt.

Im Arbeitskreis von OKI¹⁵³⁾ gelang es sogar, in peri-substituierten 9-Methyltriptycenen die Methylgruppe in der Rotation zu behindern. Für die in zwei Benzolkernen oktachlorierte Verbindung wurden 10.6 kcal/mol als Rotationsbarriere des Methyls angegeben.



T_C	-150°C	-150°C	-140°C	-72°C
$\Delta G^{\ddagger}$	5.5	5.2	6.1	8.5

kcal/mol

Ähnlich wie für 96 erwähnt, schmilzt das Dimethylantracen-Addukt 95 gegen 170°C unter Blaufärbung, d.i. die EDA-Farbe der Reaktanten. Beim 9-Methoxyanthracen-Addukt 96 war das Cycloadditions-Cycloreversions-Gleichgewicht schon bei Raumtemperatur mobil, wie die violette Lösungsfarbe zeigte. In einer Methylenchlorid-Lösung von 96 (0.282 M) war das Gleichgewicht nach 3.5 Stunden bei 25°C eingestellt. Die ^{19}F -Integrale von 96 und trans-BTF lehrten, daß 23 % 96 dissoziiert vorlagen, $K = 3.78 \cdot 10^{-3}$ M für die Dissoziation entsprechend. Das Gleichgewicht erwies sich als stark temperaturabhängig; bei 84°C in Toluol war im ^{19}F -NMR nur noch trans-BTE erkennbar. Die Rückspaltung erfolgte zu ≥ 99.5 % stereospezifisch, das Gleichgewicht lag nach 3.5 Stunden bereits vor.

Für dieses Verhalten gibt es Analogien. SAUER, SCHRÖDER und WIEMER¹⁵⁴⁾ fanden, daß sich das Dissoziations-Gleichgewicht des 9-Methoxyanthracen-TCNE-Addukts schon beim Lösen in Methylenchlorid sofort einstellt; mit $K = 5.7 \cdot 10^{-4}$ M bei 20°C ist die Dissoziation etwas schwächer.

6.2. Geschwindigkeitsphänomene

BTE-Lösungen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur nehmen beim Zufügen eines Diens gelbe bis dunkelviolette Farben an (Tab. 46).

Tab. 46. EDA-Komplexe des BTE mit Dienen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

Dien	BTE	EDA-Farbe (λ_{max} , nm)	Reaktions- zeit
2,3-Dimethylbutadien	trans	blaßgelb (357)	2 min
	cis	blaßgelb	1 h
Isopren	trans	orange (420)	1 h
	cis	orange	5 h
(E,E)-2,4-Hexadien	trans	orange (424)	17 h
	cis	rotorange	2 d
(E)-1-Pentadien	trans	gelb (377)	3 h
4-Methyl-1,3-pentadien	trans	orange	≈ 12 d
2-Methoxy-1,3-butadien	trans	gelb (380)	0.5 min
	cis	gelb	5 min
1,1-Dicyclopentenyl	trans	rot	sofort
Cyclopentadien	trans	gelb	sofort
(E,E)-1,4-Diphenyl- 1,3-butadien	trans	tiefrot	220 d
	cis	gelb	sofort
Anthracen	trans	rot	2 d
9-Methylanthracen	trans	dunkelviolett	1 h
9,10-Dimethylanthracen	trans	dunkelblau	2 h
9-Methoxyanthracen	trans	dunkelviolett	9 h

In extremen Fällen scheinen die EDA-Komplexe Zwischenstufen der DIELS-ALDER-Reaktion¹⁵⁵⁾ zu sein. Die Frage sei hier nicht behandelt, da meine Versuche mit EDA-Komplex als Zwischenstufe und im "Blindgleichgewicht" vereinbar waren.

Je nach Natur der Substituenten bewegen sich die Reaktionszeiten zwischen Sekundenfrist und 220 Tagen (Tab. 46). Im Gegensatz zur (2+2)-Cycloaddition erwies sich cis-BTE hier als das weniger aktive Dienophil, verglichen mit trans-BTE. Natürlich ist die Zeitangabe bis zum Verschwinden der EDA-Farbe sehr subjektiv und die "Reaktionszeiten" der Tab. 46 können die kinetische Messung nicht ersetzen.

Styrol vermag unter Einbeziehung einer aromatischen Bindung als 1,3-Dien zu reagieren, wie zuerst für Azodicarbonester entdeckt¹⁵⁶⁾ und später auf andere Dienophile ausgedehnt^{157a)}. Auch TCNE^{157b)} und BTF¹²⁾ reagieren in dieser Weise; die Gleichgewichte zeigen an, daß der Cycloaddition nur geringe thermodynamische Triebkraft zukommt. Ich erzielte keine Umsetzung des BTE mit Styrol.

Die Aktivität von Furanen als 1,3-Dien in der DIELS-ALDER-Reaktion ist wohlbekannt¹⁵⁸⁾; mit BTE beobachtete ich keinen Umsatz. Lediglich 2-Methoxyfuran reagierte, aber in anderem Sinne (Kap. 7).

Ein mechanistisches Kriterium gewinnt man aus dem frühen Übergangszustand konzertierter Reaktionen¹⁵⁹⁾. Hier liegt eine der Voraussetzungen für die erfolgreiche Korrelation zwischen

HOMO/LUMO-Wechselwirkung und Reaktivität. Erhöhung der Dien-HOMO-Energie und Erniedrigung des Dienophil-LUMO pflegt bei konzentrierten Reaktionen eine Zunahme der Geschwindigkeit zu bewirken. Für die "normale" DIELS-ALDER-Reaktion erwartet man daher eine Geschwindigkeitszunahme mit der Zahl der Nitrilgruppen am Dienophil und bei Erhöhung der Elektronendichte am Dien^{36a, 160,161}). Die viel höheren Reaktionsgeschwindigkeiten, verglichen mit der (2+2)-Cycloaddition, sind Folge der Erlaubtheit des thermischen, konzentrierten Prozesses. Bei diesem kommen beide olefinischen Orbitalkoeffizienten des Dienophils zur Geltung (two-bond electrophilicity¹⁶⁰) im Gegensatz zu nur einem bei der (2+2)-Cycloaddition.

Tab. 46 legt nahe, daß sämtliche Additionen des trans-BTE schneller erfolgen als die des cis-Isomeren. Das gleiche Phänomen tritt bei anderen cis/trans-isomeren Dienophilen^{162,163}) auf und geht im wesentlichen auf die sterische Mesomerie-Hinderung raumerfüllender cis-Substituenten zurück. Tab. 47 bietet von OSHIMA¹⁰²) im Münchner Laboratorium gemessene Geschwindigkeitskonstanten; die $k_{\text{trans}}/k_{\text{cis}}$ -Werte von 2.4-19 lassen keinen Zweifel, daß die qualitativ beobachtete (Tab. 46) Überlegenheit des trans-Dienophils existiert.

In der (2+2)-Cycloaddition ist cis-BTE rascher als trans-BTE (Kap. 4). In diesem Unterschied liegt ein wichtiges mechanistisches Argument für den frühen Übergangszustand der DIELS-ALDER-Reaktion und den späten der (2+2)-Cycloaddition. Für die DIELS-ALDER-Reaktion ist die wirksame Orbitalüberlappung an vier Zentren, ausgehend vom Zwei-Ebenen-Orientierungskomplex, maßgebend;

Energie und Koeffizienten der Grenzorbitale sind von Bedeutung. Bei der endothermen Bildung des Zwitterions im Rahmen der (2+2)-Cycloaddition wird das Bindungssystem während des Aktivierungsprozesses völlig verändert. Der Übergangszustand steht dem Zwitterion nahe und nur der Energiespiegel des Ausgangsmaterials - dieser liegt für cis-BTE 1.8 kcal/mol höher als für die trans-Form (Kap. 2.2) - bestimmt die Geschwindigkeitskonstante.

Tab. 47. Geschwindigkeitskonstanten der (2+4)-Cycloadditionen von BTF¹²⁾, TCNE¹²⁾ und BTE¹⁰²⁾ mit 1,3-Dienen in Benzol bei 25°C; $10^3 k_2$ (M⁻¹s⁻¹)

Diene	BTF	TCNE	trans-BTE	cis-BTE	trans/cis
2,3-Dimethylbutadien	330	1600	40.24	8.35	4.8
Isopren	-	9.97	3.53	0.548	6.4
(E,E)-2,4-Hexadien	0.91	360	0.528	0.0273	19.3
1-Phenylbutadien	360	100	2.26	0.659	3.4
Cyclopentadien	27000	270000	3100	1310	2.4

Aus den Tab. 46 und 47 läßt sich die Reaktivität der Diene ablesen. Cyclopentadien steht an der Spitze infolge der planen s-cis-Konfiguration. Die Tetrasubstitution des Butadiengerüstes am 1,1-Dicyclopentenyl bewirkt die stärkste Erhöhung der HOMO-Energie in der gesamten Reihe; dennoch erstaunt die hohe Geschwindigkeit angesichts der sterischen Belastung.

Bei den offenkettigen Butadienen tritt jetzt das s-cis/s-trans-Gleichgewicht hinzu; nur die s-cis-Form ist für die konzertierte Addition geeignet. Die Umsetzung des nun folgenden 2-Methoxy-1,3-butadiens profitiert von der hohen HOMO-Energie und dem par-

tiellen Oxonium-Charakter des Übergangszustandes. Es folgt das 2,3-Dimethylbutadien, das mit trans-BTE 77mal langsamer reagiert als Cyclopentadien (Tab. 47).

Das (E,E)-2,4-Hexadien hat eine höhere HOMO-Energie als 2,3-Dimethylbutadien, wie die Ionisationspotentiale (8.09 bzw. 8.62 eV)¹⁶¹⁾ demonstrieren. Die erwartete höhere Reaktivität wird aber von der sterischen Erschwerung des Übergangszustandes durch die terminalen Methylgruppen aufgefangen. Mit TCNE treten die beiden in CH₂Cl₂ nahezu gleich rasch zusammen¹⁶¹⁾, während BRÜCKNER¹²⁾ in Benzol das 2,3-Dimethylbutadien 4mal reaktiver fand. Daß (E,E)-2,4-Hexadien mit trans-BTE 75mal und mit cis-BTE 300mal langsamer reagiert als 2,3-Dimethylbutadien (Tab. 47), unterstreicht die sterische Behinderung; kommt doch dem BTE ein höherer Raumanspruch zu als dem TCNE. Es ist bezeichnend, daß $k(\text{trans-BTE})/k(\text{cis-BTE})$ beim 2,4-Hexadien den höchsten Wert unter den 5 Beispielen der Tab. 47 besitzt. Noch krasser äußert sich dieser Effekt beim (E,E)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien.

Die geringere Reaktivität des BTE, verglichen mit TCNE und BTF (Tab. 47) darf als Folge der höheren LUMO-Energie angesehen werden, doch sollte der sterische Effekt der CF₃-Substitution wie bei BTF zusätzlich verlangsamen. BTE reagiert mit (E,E)-2,4-Hexadien ebenfalls langsamer (360mal) als mit 2,3-Dimethylbutadien. 1-Phenylbutadien übertrifft sogar 2,3-Dimethylbutadien in der Reaktion mit BTF ein wenig; es wird die Regiochemie gewählt, bei der Phenyl- und CF₃-Gruppen 1,3-ständig sind¹²⁾. Beim BTE können sich C₆H₅ und CF₃ nicht "aus dem Wege gehen"; trans-

und cis-BTE reagieren 18mal bzw. 13mal langsamer mit 1-Phenylbutadien als mit 2,3-Dimethylbutadien.

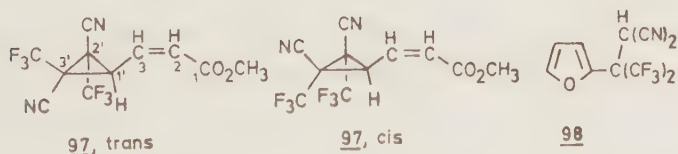
6.3. Stereospezifität

Für die konzertierte Cycloaddition ist die Stereospezifität denknotwendig; der klare Nachweis ihrer Verletzung schließt Konzertiertheit aus. Dagegen ist die Befolgung von Stereospezifität - die analytischen Grenzen dieses Nachweises sind zu beachten - nicht von gleicher mechanistischer Eindeutigkeit. Stereospezifität ist notwendig, aber nicht hinreichend für den Nachweis des konzertierten Reaktionsweges.

Die ^{19}F -NMR-Spektroskopie der CF_3 -Gruppen ist im Spektren-Akkumulations-Modus empfindlich. Leicht wurde eine Erfassung von $\sim 1\%$ des "falschen" Isomers erreicht. Zum Nachweis der Stereospezifität erschienen die Reaktionen des thermodynamisch weniger stabilen cis-BTE geeigneter, zumal auch für die Stabilität der Addukte gilt: $\text{trans} > \text{cis}$. Mit trans-BTE trat immer nur das stereospezifische Produkt auf. In den Reaktionen des cis-BTE mit Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien fand man 0.2 bis 0.4 % an trans-Addukten. Das verwendete cis-BTE war von 99.7-proz. ($\pm 0.1\%$) sterischer Reinheit. Vor allem, wenn man $k_{\text{trans}} > k_{\text{cis}}$ in Rechnung setzt, ergeben sich Stereospezifitäten von 99.8-99.9 % und besser. Dieses Resultat gleicht den Befunden von PRANTL, SAUER und EIBLER¹⁶⁴⁾ an Cyclopentadien + Malein- oder Fumarsäurenitril bzw. Ester. Eine Ausnahme deutet sich beim 2-Methoxybutadien an; hier und bei 1,1-Dimethylbutadien (Kap. 6.1.2) bedarf es weiterer Versuche, um das eventuelle Auftreten eines rotationsfähigen Zwitterions zu stützen.

7. Reaktion des trans-BTE mit 2-Methoxyfuran

Die Umsetzung in Methylenchlorid war nach einer halben Stunde bei Raumtemperatur abgeschlossen und ergab 88 % destilliertes 1:1-Produkt als Öl. Dessen Konstitution wurde mit spektroskopischen Methoden gesichert. Die niedrige Wellenzahl der infraroten Carbonylbande bei 1726 cm^{-1} ist Hinweis auf einen α,β -ungesättigten Ester; die C=C-Valenzschwingung bei 830 cm^{-1} erscheint in der für cis-1,2-disubstituierte Ethylene erwarteten Lage. Eine C-H-Bande bei 3070 cm^{-1} könnte auf Cyclopropan-H zurückgehen, wenngleich es sich nicht um ein verlässliches Kriterium handelt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man in Verschiebungen und ^1H -Teilentkopplungen die olefinischen C-Atome eines α,β -ungesättigten Carbonesters. Das CO-Signal tritt bei $\delta\ 165.1$ auf (Methylacrylat 165.5). Im ^1H -NMR-Spektrum wird bei ^{19}F -Breitbandentkopplung ein ABX-System klar auswertbar, die AB-Protonen liegen im Vinyl-H-Gebiet.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum läßt keinen Zweifel am Vorliegen von zwei Isomeren. Im Hauptprodukt treten bei $\delta\ -65.5$ ein Singulett und bei $\delta\ -61.0$ ein Dublett mit $^5J_{\text{HF}} = 1.9\text{ Hz}$ auf. Für das Nebenprodukt fand sich ein einziges Singulett bei $\delta\ -61.5$. Aus den Integralen ergab sich ein 77:23-Verhältnis von $\underline{97, \text{trans}}$ und $\underline{97, \text{cis}}$ im Rahmen meiner Interpretation. Aus Symmetriegründen gibt es für die CF_3 -Gruppen von $\underline{97, \text{cis}}$ nur ein Singulett, wobei der δ -

Wert auf die wechselseitige Entschirmung der CF_3 weist. Die fehlende $^5J_{\text{HF}}$ belegt meine relative Konfigurations-Zuordnung.

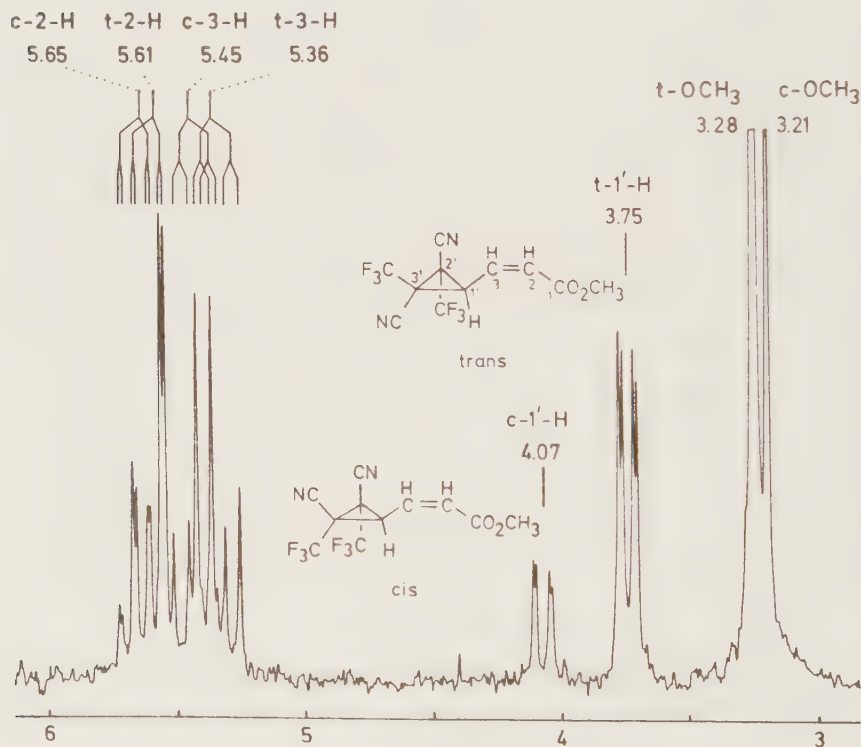
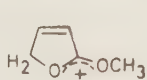


Abb. 36. ^1H -NMR-Spektrum von 97 in D_6 -Benzol bei 100 MHz, ^{19}F -breitbandentkoppelt; ABX-Spektren nach der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸⁾ berechnet

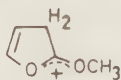
Die ABX-Signale des Protonenspektrum (Abb. 36) wurden durch selektive ^1H -Entkopplung zugeordnet, sie bringen die (Z)-Konfi-

guration an der olefinischen Doppelbindung mit $J = 10.8$ Hz zutrage (Acrylsäure, $J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz). Ein weiteres diagnostisches Kriterium bietet eine 1.9 Hz betragende Kopplung, die nur bei einer CF_3 -Gruppe von 97,trans auftrat und m.E. als $^5J_{\text{FH}}$ dem vinylischen 3-H gilt; es handelt sich um die CF_3 -Gruppe, die durch den cis-vic-Alkenylrest entschirmt wird. Auch im ^1H -NMR-Spektrum wird diese Kopplung des 3-H sichtbar, wenn man selektiv bei $\delta(1'\text{-H})$ einstrahlt. Bemerkenswert ist ferner die stärkere Entschirmung des $1'\text{-H}$ in 97,cis (δ 4.07), verglichen mit 97,trans (δ 3.75). Ein solcher Effekt wird durch cis-vicinale CF_3 -Nachbarschaft am vinylischen 14-H des Trifluormethyl-Retinals^{165a)} hervorgerufen. Die wohlbekannten Doppelbindungs-Eigenschaften des Cyclopropyl-Ringes lassen den Vergleich gerechtfertigt erscheinen; Cyclopropyl-CN übt keine cis-trans-Entschirmung aus^{165b)}.

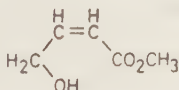
Beschäftigen wir uns nun mit der Bildung von 97 aus BTE und 2-Methoxyfuran. Elektrophile Substitutionen des Furans pflegen in 2-Position stattzufinden. Dies gilt auch für die langsame Umsetzung mit BTF, die nach BRÜCKNER¹²⁾ 60 % 98 erbrachte. Für Reaktionen am 2-Methoxyfuran ist die Voraussage nicht eindeutig. Die HCl-katalysierte Hydrolyse in DMSO/Wasser führt zu verschiedenen Produkten; die Interpretation sieht die Beteiligung der Reaktionswege über 99 und 100 im 4:1-Verhältnis vor¹⁶⁶⁾.



99

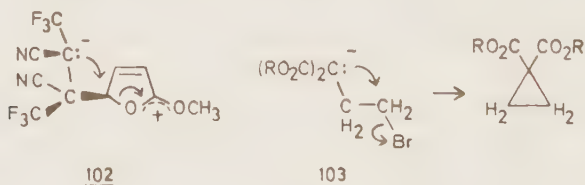


100



101

Von den Produkten dieser Hydrolyse sei nur der zu 16 % nachgewiesene cis-4-Hydroxycrotonsäure-methylester (101) hier erwähnt, der aus der Hydrolyse des Carboxonium-Ions 99 hervorgeht. Das Zwitterion 102 aus BTE und 2-Methoxyfuran kann intramolekular diese Ringöffnung erzielen, nämlich durch Angriff des carbanionischen Zentrums auf das gleiche C-Atom 5 unter Schließung des Cyclopropan-Ringes von 97. Daß dabei 97,trans und 97,cis im 77:23-Verhältnis auftreten, überzeugt von der Rotationsfähigkeit der Zwischenstufe 102. An der Acrylester-Doppelbindung bleibt die (Z)-Geometrie des Furankernes erhalten. Es überrascht nicht, daß das sterisch minder anspruchsvolle Cyclopropan 97,trans als Hauptprodukt gebildet wird.



Der Cyclopropan-Ring geht bei dieser Folge aus einer Reaktion vom intramolekularen S_N2-Typ hervor. Diesem prinzipiellen Schema folgen wichtige Cyclopropan-Synthesen¹⁶⁷⁾, u.a. die erste, die vor 102 Jahren von W.H. PERKIN jr. im Münchner Laboratorium erzielt wurde¹⁶⁸⁾: Bei der Umsetzung des 1,2-Dibromethans mit Natrium-malonester ist die Zwischenstufe 103 für den Ringschluß verantwortlich.

Mit dieser ungewöhnlichen Cyclisierung findet nun die Wanderung auf dem Cycloadditionspfad des BTE sein Ende. Der Leser möge den holprigen Weg nachsehen, ihm sei für die mühevollte Begleitung gedankt.

EXPERIMENTELLER TEIL

^1H -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, mit einem VARIAN A-60 (60 MHz) aufgenommen. Darüber hinaus wurden verwendet: BRUKER WP 80 (80 MHz), VARIAN XL 100 (100 MHz) und BRUKER WP 200 (200 MHz).

^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem VARIAN XL 100 (94.1 MHz) oder an einem JEOL FX 90 (84.25 MHz) gemessen.

Für die ^{13}C -NMR-Spektren standen zur Verfügung: BRUKER WP 200 (50.29 MHz), JEOL FX 90 (22.49 MHz) und BRUKER WP 80 DS (20.15 MHz). Wenn nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen mit dem BRUKER WP 80 DS.

Tetramethylsilan diente als interner Standard bei ^1H - und ^{13}C -NMR-, Trichlorfluormethan bei der ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Alle Verschiebungen sind entsprechend der Definition der δ -Skala in ppm berechnet worden¹⁶⁹⁾. Infolge der paramagnetischen Verschiebung der CFCl_3 -Resonanz erhalten die ^{19}F -NMR-Verschiebungen ein negatives Vorzeichen⁸¹⁾.

Für die präparative Gas-Chromatographie (GC) verwendete man das Gerät APG 402, Fa. HUPE & BUSCH, der als Verdampfungskammer stets eine 2 x 25 cm Vorsäule, beschickt mit DOW CORNING 704 "diffusion pump fluid" (Tetramethyltetraphenyltrisiloxan), Geschenk der Fa. DOW CORNING, auf säurebehandelter Kieselgur 0.25 -0.30 mm (Fa. MERCK) in 20 % Beladung enthielt.

Zur analytischen GC diente ein VARIAN AEROGRAPH 1440, wobei die Probeneinspritzung direkt auf die Säule erfolgte⁸⁵⁾. Die Isome-

renreinheit des BTE bestimmte man mit einem VARIAN CDS 111-Integrator bei höchster Empfindlichkeit. Die Fehlergrenze der cis-BTE-Isomerenreinheit war $\pm 1 \%$ (aus 3 Einspritzungen); kein cis-BTE wurde in reinem trans-BTE gefunden. Keine Abweichung zur ^{19}F -NMR-Methode lag vor. Andere Gehaltsangaben wurden durch Ausschneiden und Wiegen der Signale aus 10 XEROX-Kopien gemittelt.

IR-Spektrometer PERKIN-ELMER Modell 125. Bezeichnung der Intensitäten: sst sehr stark, st stark, m mittel, schw schwach, sschw sehr schwach.

UV-Spektrometer ZEISS DMR 10.

Massenspektrometer MS 902 (Fa. Ass. Electronic Industries).

Schmelzpunkte wurden mit einem BÜCHI SMP 20 gemessen und sind ebenso wie die Siedepunkte unkorrigiert.

Glasgeräte für die Darstellung, Trennung, Photoisomerisierung und Umsetzungen des BTE wurden einige Stunden mit heißer, halbkonzentrierter Schwefelsäure behandelt und anschließend mit destilliertem Wasser mehrfach gespült.

8. Allgemeine Arbeitsmethoden

8.1. NMR-Analytik der Reaktionsgemische

Die quantitative Analyse der Reaktionsgemische erfolgte mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte des BTE zeichnen sich durch einen übersichtlichen Habitus aus. Produkte mit CF_3 -Gruppen in trans-Beziehung zueinander zei-

gen zwei Singulettts, cis-ständige CF_3 -Gruppen dagegen geben sich als Quartetts mit Kopplungskonstanten um 11 Hz zu erkennen. Andere Kopplungen sind, soweit vorhanden, klein und beeinflussen das allgemeine Erscheinungsbild nicht. Von besonderer Bedeutung für die Auswertung der Spektren war der große Verschiebungsbereich von bis zu 19 ppm bei gleichzeitigem, starken Ansprechen der CF_3 -Verschiebungen auf eine räumlich veränderte Umgebung.

Dies hatte zur Folge, daß in allen Systemen, mit Ausnahme der Propenylmethylether-Reihe, für jedes Isomer im ^{19}F -NMR-Spektrum des analysenreinen Gemisches mindestens ein CF_3 -Signal frei von Überlappungen erschien. Auf deren Integrale gründeten sich die berechneten Isomerenverhältnisse. Bei den rohen Reaktionsgemischen störte gelegentlich das trans-BTE-Signal oder bei den 1:2-Addukten ein Signal des Cyclobutans 22,trans-2. In solchen Fällen wurde ein Bestimmungsstück als Differenz zweier Integrale gewonnen. Der Vergleich der Isomerenanteile in der Roh- und Reinsubstanz wies dennoch keine signifikante Abweichung auf.

Die Genauigkeit der Isomeren-Verhältnisse lag bei $\pm 1\%$; die Reproduzierbarkeit der Versuche bewegte sich in diesem Rahmen. Zur Berechnung der Isomeren-Anteile verglich man diese mit der Summe der Maschinenintegrale.

Wenn nicht anders vermerkt, gründete sich die Umsatzermittlung auf die eingesetzte Menge BTE als Standard; der verbrauchte Anteil findet sich als Cycloaddukt. Da außer Cycloadditionsprodukten keine anderen Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum zu sehen wa-

ren, ist dies legitim. Wie in den Tabellen angemerkt, erfolgten einige Messungen erst nach Entfärbung des EDA-Komplexes; hier wurde der Umsatz zu 100 % angenommen. Alle Umsätze sind auf die Unterschuß-Komponente bezogen, die durchschnittliche Fehlergrenze lag bei ± 4 %.

Zur Analyse der Reaktionsgemische verwendete man in der Regel FT-Spektren mit 30 bis 60 Impulsen, bei verdünnteren Lösungen 100 bis 400 Impulse. Die Konzentration der Lösungen geht aus den Tabellen hervor. Einige Versuche ohne Lösungsmittel wurden im CW-Modus mit fünf- bis sechsfacher Integration analysiert. Kleine Integrale verstärkte man zusätzlich unter Verwendung eines experimentellen oder numerischen (nur bei FT-Spektren) Konversionsfaktors.

Bei der Bestimmung der photostationären Gleichgewichte des BTE nutzte man auch die experimentelle Äquivalenz (± 1 %) zwischen Signalhöhe der cis- und trans-BTE-Singulettts und deren Integralen.

8.2. Präparative Methodik für die Umsetzungen des BTE

Die Umsetzungen wurden zumeist in NMR-Rohren von 5 mm Außendurchmesser durchgeführt. Bei Reaktionsvolumina von weniger als 0.5 ml verwendete man dickwandige Rohre. Als Verschuß dienten Teflon-Stopfen oder Gummi-Septen der Fa. ALDRICH. Die ausgeheizten Röhrchen ließ man vor der Reaktion unter Argon abkühlen und öffnete sie nur kurz zwecks Zugabe der Komponenten oder aber man spritzte diese durch das Septum ein, wenn strenge Schutzgasbedingungen angezeigt waren (z.B. für Ketenacetale).

Für Reaktionsvolumina über 2 ml benutzte man analog 5 ml- oder 10 ml-Kölbchen. Die Aufarbeitung bestand in der Regel im Abrotieren von Lösungsmittel und Überschußkomponente ohne Erwärmen mit anschließender Kugelrohr-Destillation unter Ölpumpenvakuum. Die angegebenen Destillationstemperaturen sind keine Siedepunkte, sondern Temperaturen am Kugelrohr bzw. Heizbad im Falle der Mikrokölbchen-Destillation. Arbeitsbeispiele sind unter 11.1, 11.2 und 11.6 angegeben.

9. Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien

9.1. Lösungsmittel und Hilfsstoffe

Hochreine Lösungsmittel (p.a., Uvasol oder für die Chromatographie) der Fa. MERCK wurden für die Umsetzungen des BTE wie folgt behandelt. Eine 60 cm VIGREUX-Kolonne mit verspiegeltem Vakuummantel und Kolonnenkopf mit hohem Rücklaufverhältnis setzte man zur Rektifikation ein.

Cyclohexan und Benzol wurden über Lithiumaluminiumhydrid rektifiziert. (D_6)Benzol ("Gold-Marke" Fa. EGA) fraktionierte man über eine 20 cm-VIGREUX-Kolonne über Lithiumaluminiumhydrid. $CDCl_3$ für NMR-Spektren zersetzlicher Substanzen wurde vor Verwendung über basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. I) chromatographiert, sodann destilliert. Acetonitril wurde mehrmals über Diphosphorpentoxid gekocht und zuletzt rektifiziert. Das Destillat wurde über Kaliumcarbonat erneut rektifiziert¹⁷⁰⁾. Methylenchlorid kochte man einige Stunden über Phosphorpentoxid¹⁷¹⁾ und rektifizierte, die Mittelfraktion ließ man sofort unter Argon eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (Akt. St. I) passieren.

Das chromatographierte Material bewahrte man unter Argon in dunklen Flaschen auf. Dabei dienten Waschflaschen-Einsätze mit Teflonhähnen gleichermaßen als Verschluß und Entnahmeverrichtung.

Schwefeldioxid der Fa. LINDE ließ man vor Verwendung einen Trockenturm mit Diphosphorpentoxid (Sicapent, Fa. MERCK) passieren. Argon (Spezial, Fa. LINDE) diente ohne weitere Reinigung als Schutzgas. Auch hochreiner Schwefelkohlenstoff (Uvasol, MERCK) und n-Pentan (Fa. EGA) sowie das beim Umfüllen und zum Umkristallisieren der Produkte verwendete Methylenchlorid (p.a. MERCK) wurden unbehandelt eingesetzt. Trifluormethylbenzol der Fa. MERCK ließ man eine Säule mit basischem Aluminiumoxid passieren, trockente über Molekularsieb und rektifizierte unter Argon, wie oben beschrieben; Sdp. 101°C . Das hochreine Fluorbenzol der Fa. FLUKA wurde in gleicher Weise getrocknet und rektifiziert. Für weitere Lösungsmittel verfuhr man entsprechend der Vorschriften von WEISSBERGER¹⁷⁰⁾. Sämtliche Lösungsmittel bewahrte man im Dunkeln unter Argon in alkalifreien Flaschen auf.

1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol¹⁷²⁾ erhielt man aus 1,1,1-Trifluoracetophenon durch Umsetzung mit PCl_5 . Ein geringer Substratrückstand wurde durch erneutes Erhitzen mit PCl_5 entfernt, Sdp. $91^{\circ}\text{C}/37$ Torr ($88-90^{\circ}\text{C}/37$ Torr¹⁷²⁾). Aufbewahrung unter Argon bei 0°C .

(S 38) 4.238 mg Subst., 0.880 mg H_2O , 6.565 mg CO_2 .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{F}_3$ (229.0) Ber. C 41.95 H 2.20

Gef. C 42.27 H 2.32

9.2. Elektronenreiche Ethylene und 1,3-Diene

Methylvinylether (99.9 %) der Fa. BAKER wurde über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Ethyl- (Fa. MERCK) und n-Butylvinylether (Fa. EGA) sowie 2,3-Dihydrofuran (Fa. FLUKA) und Isobutenylmethylether (Sdp. 71°C) fraktionierte man über eine 20 cm-VIGREUX-Kolonne über Lithiumaluminiumhydrid oder über ölfreiem Natriumhydrid; 2,3-Dihydrofuran und n-Butylvinylether unterzog man zusätzlich einer Drehbandkolonnen-Rektifikation.

Methylpropenylether¹⁷³⁾, Sdp. 42-46°C, erzeugte man durch säurekatalysierte Methanol-Eliminierung aus Propionaldehyddimethylacetal¹⁷⁴⁾ und trennte die Isomere durch präparative GC. Bedingungen: 4 m x 2 cm Säule mit DOW CORNING 705 (Pentaphenyltrimethyltrisiloxan) auf säurebehandeltem Kieselgur (Anakrom A 0.15-0.18 mm der Fa. ANTECHNIKA) in 20-proz. Beladung und 2 m x 2 cm Säule mit XF 1150 (Cyanoethylmethyl-Silikon) nachgeschaltet. Einspritzblock 50°C, Säule 34°C, Detektor 55°C; 0.7 atm Stickstoff. Retentionszeiten: 65.3 min für cis-Propenylmethylether, 76.3 min für trans-Propenylmethylether.

Methylvinylsulfid, Sdp. 68°C, und Propylvinylsulfid, Sdp. 113°C, destillierte man nach Trocknung über Molekularsieb über eine 20 cm-VIGREUX-Kolonne bzw. über Natriumcarbonat.

Dimethylketendimethylacetal¹⁷⁵⁾, Sdp. 106-109°C, synthetisierte man durch Methanol-Abspaltung mit Aluminium-tert-butanolat aus Trimethyl-orthoisoobutyrat¹⁷⁶⁾. Das Material erwies sich als sehr hydrolyse-anfällig. Dabei entstehen Isobuttersäuremethylester, Trimethyl-orthoisoobutyrat und Methanol; schon Spuren bewirken

eine langsame Isomerisierung des cis-BTE. Einzig die Gaschromatographie lieferte hinreichend reine Substanz.

GC-Bedingungen: 2 m x 2 cm Säule mit DOW CORNING 705 (siehe unter Propenyl-methylether). Einspritzblock 45°C, Säule 34°C, Detektor 70°C; 0.4 atm Stickstoff. Retentionszeit: 126 min. Die ausgeheizte Produktfalle wurde im Schutzgas-Gegenstrom montiert; das Material entnahm man unter Argon, um es sogleich einzusetzen.

Methylketendimethylacetal¹⁷⁷⁾, Sdp. 98-100°C, erhielt man aus Acrolein-dimethylacetal durch Wasserstoffverschiebung mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Aufbewahrung über Molekularsieb bei -30°C. Vor Gebrauch wurde frisch unter Argon destilliert. Gaschromatographiertes Material erhielt man wie unter Dimethylketendimethylacetal beschrieben mit folgenden Parametern: Einspritzblock 45°C, Säule 50°C, Detektor 70°C; 0.45 atm Stickstoff. Retentionszeit: 60 min.

Ketendiethylacetal¹⁷⁸⁾, Sdp. 123-124°C, gewann man aus Bromacetaldehyd-diethylacetal durch HBr-Abspaltung. Das Präparat wurde unter Argon kurz vor Gebrauch über ölfreiem Natriumhydrid redestilliert.

Ketendimethylacetal¹⁷⁹⁾ aus Chloracetaldehyd-dimethylacetal destillierte man an der Spaltrohrkolonne, Sdp. 88-88.5°C.

Ketendiethylmercaptopal¹⁸⁰⁾, Sdp. 76-77°C/12 Torr, stellte man im Eintopf-Verfahren durch Reaktion des Methylmagnesiumchlorids mit Schwefelkohlenstoff dar, Umwandlung des Anions in das Dianion mit Lithiumdiisopropylamid^{180b)} und Alkylierung mit Ethyliodid.

Reinigung des destillierten Materials mit präparativer GC, wie unter Dimethylketen-dimethylacetal beschrieben. Einspritzblock 105°C, Säule 95°C, Detektor 98°C; 0.63 atm Stickstoff. Retentionszeit: 240 min.

2-Methoxy-1,3-butadien¹⁸¹⁾, Sdp. 71-73°C, erzeugte man durch säurekatalysierte Methanol-Abspaltung aus 1,3,3-Trimethoxybutan und reinigte durch Drehbandkolonnen-Destillation.

trans,trans-1,4-Diphenylbutadien, Schmp. 151-152°C.

9,10-Dimethylantracen, Schmp. 181-182°C.

Cyclohexadien, (E)-1,3-Pentadien, Isopren, 2-Methoxyfuran (sämtlich Fa. EGA) und Cyclopentadien destillierte man über einer 10 cm- oder 20 cm-VIGREUX-Kolonne kurz vor Verwendung.

10. 1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril
(7)³²⁾

10.1. Darstellung und Trennung der Isomere

Trifluoracetaldehydhydrat (11 + H₂O)⁴⁷⁾

Es wird dringend empfohlen, die folgende Darstellung zunächst in kleinem Maßstab durchzuführen. Ein CO₂-Feuerlöscher und Löschsand wurden während der Darstellung bereitgehalten. Besondere Bedeutung kommt der Halterung der Apparatur zu: vor jedem Versuch wurde ein Probelauf durchgeführt und auf Vibrationen geprüft. Zur Kühlung wurden ca. 15 kg Trockeneis verwendet. In einem 6 l-Flanschreaktor mit 0.5 l-Tropftrichter, Hochgeschwindigkeitsrührer mit 10 cm Teflonblatt, Thermometer, kurzem Rück-

flußkühler (ohne Wasserdurchfluß) und Trockenrohr wurden unter Argon 324 ml (4.2 mol) Trifluoressigsäure in 1 l absol. Ether vorgelegt. Man kühlte mit Aceton/Trockeneis, bei -78°C bis -50°C tropfte man unter starkem Rühren bei guter Argon-Begasung zunächst die Suspension von 50 g (1.25 mol) Lithiumaluminiumhydrid (95 %, Fa. MERCK) in 1 l absol. Ether in 1.5 h zu. Die Suspension wurde in Portionen von 25 g LAH in 500 ml Ether in einem magnetisch gerührten 1 l-Kolben mit Trockenrohr direkt vor Verwendung bereitete und unter Argon in den Tropftrichter umgefüllt. Beim Zutropfen sollte darauf geachtet werden, daß die Suspension nicht an den Wandungen herabfließt, da in einem Fall lokale Entzündung zu beobachten war. Die Homogenität der Suspension im Tropftrichter wurde mit einem seitlich angebrachten Magnetrührer gewährleistet. Nun steigerte man die Temperatur auf -10°C und gab nochmals 50 g LAH, in 1 l absol. Ether suspendiert, wie oben in 2 h zu. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur noch 1.5 h gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Vor der Aufarbeitung rührte man bei -30°C ca. 2 h ohne Trockenrohr und gab vorsichtig unter Argon 150 ml eiskaltes Wasser zunächst mit einer Pipette tropfenweise direkt in die Lösung zu^{47a,b)}. Der nunmehr graue Brei wurde in 5 kg Eis + 460 ml konz. Schwefelsäure eingerührt. Die etherische Phase sollte dabei klar sein, andernfalls wird noch etwas Schwefelsäure zugefügt. Extraktion mit 5 x 500 ml Ether, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und fraktionierte Destillation mit einer 40 cm-VIGREUX-Kolonne ergaben 401 g (83 %) Trifluoracetaldehydhydrat^{47e)} mit Sdp. $101-104^{\circ}\text{C}$ ($103-105^{\circ}\text{C}$ ^{47b)}). Das Material war bei 0°C haltbar. Benut-

zung der Ether-Fraktion aus der Destillation zum Extrahieren des nächsten Ansatzes ergab die besten Ausbeuten.

Trifluoracetaldehydcyanhydrin (12)⁴⁸⁾

In einem 4 l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer wurden zu einer auf -7°C gekühlten Lösung von 279 g (2.40 mol) destill. Trifluoracetaldehydhydrat in 590 ml Wasser 156.6 g (2.40 mol) Kaliumcyanid unter Rühren gegeben. Man tropfte dann 770 ml 16 N H_2SO_4 (445 ml konz. H_2SO_4 auf 1 l verdünnt) in 5 h bei -5°C zu. Temperaturen unterhalb -5°C führten zu teilweiser Vereisung der Reaktionsmischung; oberhalb -2°C geriet die Reaktion leicht außer Kontrolle und oberhalb 0°C setzte Polymerisation ein. Man kühlte in einem kryostatisierten DEWAR-Gefäß. Nach einer weiteren h wurde die Kühlung entfernt und über Nacht weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 5 x 300 ml Ether extrahiert und der abgetrennte Salzniederschlag mit wenig Ether dreimal gewaschen. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und fraktionierte über eine 40 cm-VIGREUX-Kolonne nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure. Ausbeute 228.6 g (76 %) mit Sdp. $53-54^{\circ}\text{C}/12$ Torr ($75-76^{\circ}\text{C}/45$ Torr⁴⁸⁾). Das mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 versetzte Präparat war bei 0°C beliebig haltbar.

1-Cyan-2,2,2-trifluorethylchlorosulfit (13)³²⁾

In einem 0.5 l-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter wurden 1.30 g Ammoniumchlorid und 260 ml reines Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß vorgelegt. Man kochte 15 min unter Rückfluß, ließ abkühlen und tropf-

te dann unter Eiskühlung 124.1 g (0.992 mol) frisch destilliertes Trifluoracetaldehydcyanhydrin zu. Anschließend wurde bei 90°C (Bad) für 12 h unter Rückfluß gekocht. Über eine 60 cm-VIGREUX-Kolonne destillierte man das überschüssige Thionylchlorid bei 190 Torr ab und erhielt dann unter Feuchtigkeitsausschluß bei Sdp. 45-46°C/14 Torr (41-42°C/10 Torr³²⁾) 102.9 g (50 %) gelbes 1-Cyan-2,2,2-trifluorethylchlorosulfit. Nach 12 d Aufbewahren bei -27°C war geringfügige Zersetzung zu beobachten. Wiederholte Destillation führte zu starken Verlusten. Frisch destilliertes Thionylchlorid der Fa. MERCK oder über Chinolin und dann über Leinöl destilliertes Thionylchlorid lieferten gleiche Ausbeuten. Arbeiten ohne Ammoniumchlorid - dessen Rolle ist unklar - ergab gar kein 13. Änderungen der Umsatzzeiten zwischen 8 und 13 h hatten keinen Einfluß auf die Ausbeute.

1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (7)³²⁾

Alle Glasgeräte zur Darstellung, Aufarbeitung, Aufbewahrung und Trennung des BTE waren säurebehandelt. In der skizzierten Apparatur (Abb. 37) wurden 230 g sublimierter Schwefel unter Argon in einem 250 ml-Kolben unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man verwendete dazu ein Salzbad bei 460-465°C. Die Salzmischung enthielt 21.7 g Natriumnitrat, 124 g Natriumnitrit und 164.3 g Kaliumnitrat. Man stellte den Gasstrom auf 1.6 ml/s Argon, gemessen an einem Bürettenrohr nach der Seifenlamellen-Methode, ein. Anschließend wurden 102.9 g (0.496 mol) 13 mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen/s innerhalb von 2 h direkt in den siedenden Schwefel getropft. Nach weiteren 2 h Erhitzen entfernte man die Trockeneis/Aceton-Kühlung und beließ die Falle, bis

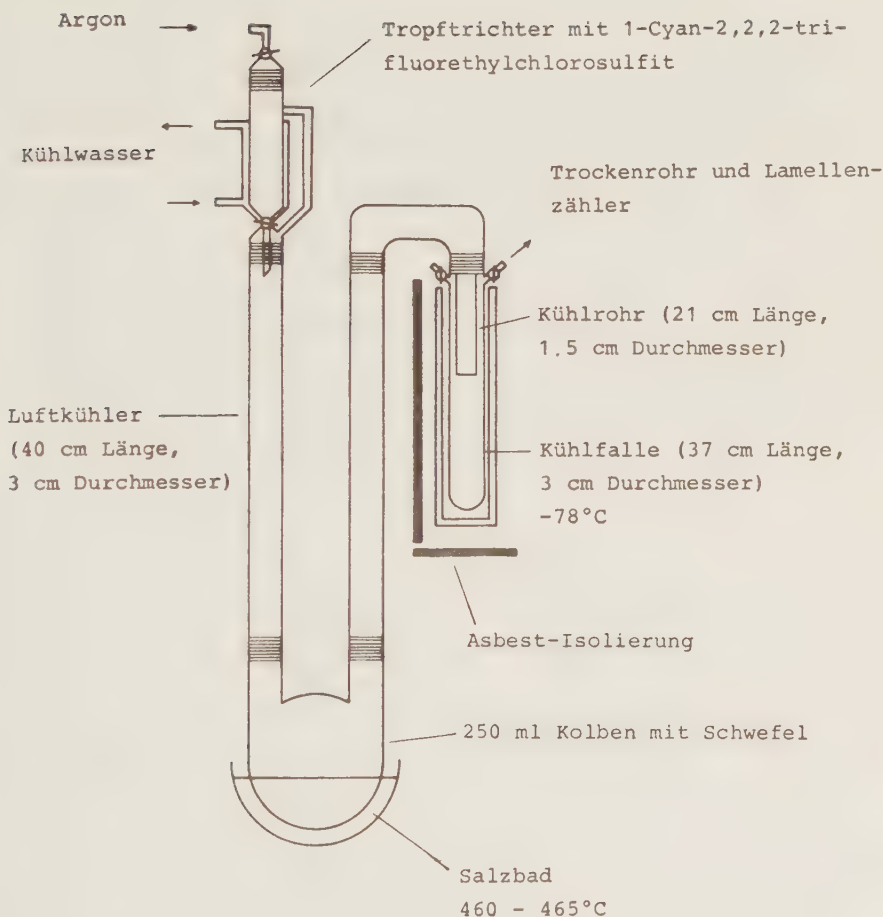


Abb. 37. Apparatur zur Herstellung des 1,2-Bis(trifluormethyl)-
ethylen-1,2-dicarbonitrils (7)

sie Raumtemperatur angenommen hatte.

Man ersetzte dann den Falleneinsatz unter Argon durch einen Stopfen. Der zweite Fallen-Hahn mit nachgeschaltetem Trockenrohr diente dabei als Gas-Auslaß. Das zusammen mit dem Reaktionsprodukt in der Kühlfalle kondensierte Schwefeldioxid dampfte im schwachen Argonstrom langsam ab, wobei magnetisch gerührt wurde. Das zurückbleibende dunkelgelbe Öl wurde bei 25°C/1.2 Torr destilliert. Man benutzte dazu die Anordnung der Abb. 38, wobei die Kühlfalle der Thermolyse als Destillationskolben fungierte und eine kleinere, bei -78°C gekühlte Falle als Vorlage diente. Die Anordnung wurde mit Hilfe der Hähne unter Argon zusammengesetzt, sodann das Vakuum langsam (starkes Aufschäumen) angelegt.

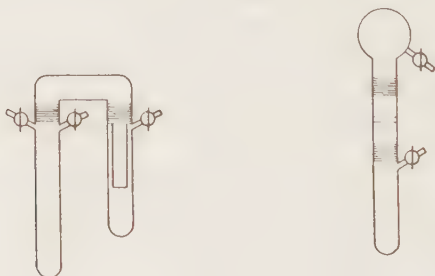


Abb. 38. Destillation und Extraktion des BTE

Das Destillat war eine hellgelbe Flüssigkeit mit 47 % cis- und 53 % trans-BTE. Zuweilen enthielt es einige Tropfen dunkelgelben, öligen Schwefels als zweite Phase (keine ^1H -NMR-Signale, sehr schwache IR-Banden bei 1242, 1176 und 1115 cm^{-1} ; ergab mit Wasser eine gelbe Suspension). Der Schwefel wurde durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Dazu setzte man dem

Destillat das gleiche Volumen CS_2 zu, verschloß die Falle und schüttelte durch. Nach der Phasentrennung setzte man eine Umkehrfritte mit Kolben (Abb. 38) auf und kühlte das Zweiphasen-Gemisch mit Aceton/Trockeneis bis zum vollständigen Auskristallisieren des BTE. Aus der fest/flüssigen Mischung wurde dann die CS_2 -Phase durch Abfritten bei schwachem Unterdruck rasch entfernt. Man wiederholte das Ausschütteln, Ausfrieren und Filtrieren noch dreimal mit dem bei Raumtemp. flüssigen Produkt und führte dabei alle Schritte unter Argon durch. Anschließend wurde das nahezu farblose Material über eine 20 cm-VIGREUX-Kolonne fraktioniert. Bei $101-102^\circ\text{C}$ ($100-104^\circ\text{C}^{32}$) gingen 30.0 g (57 %) einer farblosen Flüssigkeit über, ein Gemisch aus 45 % cis-BTE und 55 % trans-BTE (7).

Beim mehrtägigen Aufbewahren bei 0°C kristallisierte trans-BTE in dünnen Blättern teilweise aus und wurde durch Dekantieren abgetrennt. Aus dem kristallinen Material erhielt man nach zwei- bis dreimaliger Umkristallisation aus siedendem Pentan und anschließender Sublimation bei $25^\circ\text{C}/12$ Torr gaschromatographisch reines trans-BTE (≥ 99.9 %) mit Schmp. $60.5-61.5^\circ\text{C}$ (geschlossen. Kapillare); Lit. $61-61.5^\circ\text{C}$.

Die abdekantierte Flüssigkeit unterzog man der präparativen GC ohne Verwendung eines Lösungsmittels. Die Einspritzmenge betrug 0.2 ml. Aus 25.6 g BTE-Gemisch erhielt man 9.63 g (38 %) trans-BTE in ≥ 99.9 % Reinheit, 12.07 g (47 %) 99.4-proz. cis-BTE mit Schmp. -5 bis -3.5°C (-8 bis -5.5°C^{32}) und 2.22 g (9 %) BTE als Zwischenfraktion. Das Material, aufbewahrt bei 0°C (trans-BTE)

oder -30°C (bis-BTE) in Quarzgefäßen oder säuregespülten Gläsern unter Argon, isomerisierte auch in Monaten nicht. Die angegebenen Ausbeuten erzielte man mit den unten abgebildeten Kühlfallen; die Kühltemperatur betrug -100°C . Man verwendete die Dosierbirnenkonstruktion der Fa. HUPE & BUSCH¹⁸²⁾ in einer selbstgefertigten 50 ml-Ausführung aus DURAN-Glas mit Glas-schraubverbindungen, bestückt mit einer Glaseinspritzkapillare.

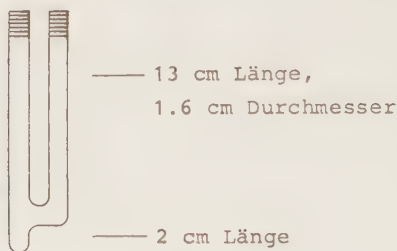


Abb. 39. GC-Kühlfalle

Präparative GC: 2 m x 2 cm Säule mit DOW CORNING 704 (Tetramethyltetraphenyltrisiloxan), auf säurebehandelter Kieselgur 0.25 - 0.30 mm der Fa. MERCK in 20-proz. Beladung. Einspritzblock 72°C , Säule 32°C , Detektor 98°C ; 0.5 atm Stickstoff. Retentionszeiten: 19.2 min trans-BTE, 35.0 min cis-BTE. Die Reinheit und der Isomergehalt des eingesetzten BTE wurde durch analytische GC überprüft. Das cis-BTE injizierte man direkt ohne Lösungsmittel, das trans-BTE wurde in Benzol oder olefinfreiem Pentan gelöst.

Analytische GC: 2 m x 1/8 Zoll Säule mit DOW CORNING 705 (Pentaphenyltrimethyltrisiloxan), Träger wie oben. Einspritzblock

62°C, Säule 25°C, Detektor 88°C; 9.7 mol/min Stickstoff. Retentionszeiten: 5.3 min trans-BTE, 10.2 min cis-BTE.

Andere stationäre Phasen von höherer Polarität nach McREY-NOLDS¹⁸³⁾ wie die Cyanethyl-methyl-polysiloxane XF 1150 und XE 60 oder SILAR 5CP (Cyanalkyl-phenyl-polysiloxan) zeigten keine Trennung. Zudem wurde teilweise Isomerisierung auf der Säule bei 60°C mit XF 1150 als stationärer Phase festgestellt. GRAF^{34,184)} verwendete dieses Material zur GC, erhielt jedoch keine reinen Isomeren. Als ungeeignet erwiesen sich auch unpolare Phasen wie OV 101 (Methyl-polysiloxan).

Trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (7,trans)

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -62.1 (s; S CF₃), 2s der ¹³C-Satelliten (Abb. 2) bei -60.8 und -63.8.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 107.2 (s verbreitert; 2 CN), 117.6 (q, J_{CF} = 280 Hz; 2 CF₃), 123.9 (q, J_{CF} = 40 Hz; 2 Olefin-C).

MS (70 ev, 30°C): m/e = 214 (31 %, M⁺), 195 (11 %, M - F), 145 (36 %, M - CF₃), 69 (100 %, CF₃).

UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 227 nm (4.10).

cis-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitril (7,cis)

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -59.1 (s; 2 CF₃), 2q der ¹³C-Satelliten (Abb. 2) bei -57.7 und -60.7.

¹³C-NMR (CDCl₃, CDCl₃ = 77.0 als interner Standard) δ = 109.2 (s; 2 CN), 117.0 (q, J_{CF} = 280 Hz; 2 CF₃), 123.8 (q, J_{CF} = 40 Hz; 2 Olefin-C).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 232 nm (3.98).

(GU C) 5.886 mg Subst., 0.120 mg H_2O , 7.293 mg CO_2 ;
3.543 mg Subst., 0.421 ml N_2 bei 24°C, 730 Torr.

$\text{C}_6\text{F}_6\text{N}_2$ (214.1) Ber. C 33.67 H 0.00 N 13.09
Gef. C 33.81 H 0.23 N 13.12

10.2. cis,trans-Gleichgewicht des BTE

Die Äquilibrierung von BTE wurde bei Raumtemp. in Acetonitril, Methylenchlorid und Cyclohexan, ausgehend von trans- (100 %) und cis- (99.3 %) BTE mittels ^{19}F -NMR-Spektrum untersucht. Konvergierende und konstante Isomerenverhältnisse zeigten das Gleichgewicht an.

Tab. 48. ^{19}F -NMR-Analyse des Gleichgewichts von cis/trans-BTE bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Katalysator	Reaktions- zeit	trans-BTE (% BTE)	
			Ausgang	Gleichgewicht
Acetonitril	ohne	24 h	100	93.3
		≤5 d	0.6	93.5
Methylen- chlorid	Triethylamin	≤3 d	100	94.9
		2 h	0.6	95.3
	KF/18-Krone-6	0.5 h	100	94.8
		2 h	0.6	94.8
Cyclohexan	Triethylamin	≈9 d	100	96.9
		≈9 d	0.7	96.7

Als Katalysator fungierten 2 bis 3 Tropfen von 0.01 Vol% Tri-

ethylamin in Pentan oder 10.5 mg (0.18 mmol) Kaliumfluorid und 12 mg (0.034 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 (ungelöste Salzrückstände wurden abgetrennt) in 0.5 ml Lösung. Die Isomerisierung in Acetonitril bedurfte keines Katalysators.

Die 0.5 ml-Lösungen stellte man im NMR-Rohr her; sie enthielten zumeist 0.053 mmol BTE, konzentriertere Lösungen auch bis zu 1.15 mmol in 1 ml. Die Gleichgewichtslage war unabhängig von Katalysator und Konzentration.

10.3. Photoisomerisierung des BTE

Lösungen von trans-BTE (100 %) wurden mit der Quecksilber-Hochdrucklampe (HANAU Q 700, 500 W) im Glasgefäß bestrahlt DURAN 50-Mas ist im Absorptionsbereich des BTE lichtundurchlässig¹⁸⁵⁾, eine direkte Anregung des BTE war ausgeschlossen.

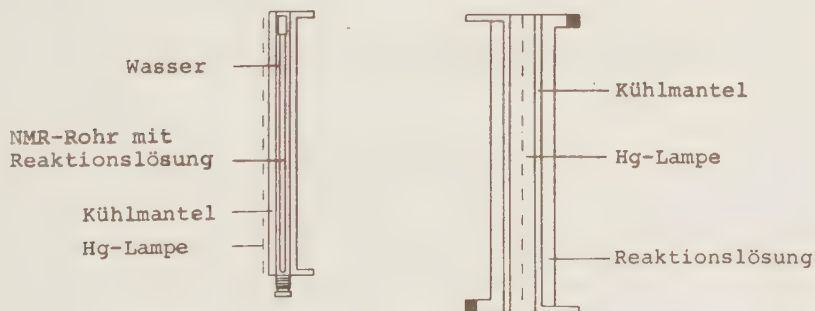


Abb. 40. Versuchsanordnungen zur Photoisomerisierung

Präparative Photoisomerisierungen führte man in einem konzentrischen Photoreaktor mit Wasserkühlung (Abb. 40) durch. Die Zusammensetzung der in unregelmäßigen Zeitabständen entnommenen Pro-

ben untersuchte man mit ^{19}F -NMR. Analytische Versuche wurden direkt im NMR-Rohr durchgeführt, das von einem Kühlmantel umgeben war. Die gesamte Bestrahlungsapparatur war mit Aluminium-Folie umhüllt.

Die Arbeitsweise (Resultate s. Tab. 3) sei mit zwei typischen Versuchen illustriert. a. Im Photoreaktor wurde die Lösung von 2.14 g (10.0 mmol) trans-BTE und 0.91 g (4.99 mmol) Benzophenon in 153 ml n-Pentan zunächst mit Argon begast. Nach Abstellen des Gasstromes führte man die Bestrahlung durch. Zur Aufarbeitung wurde auf -78°C gekühlt, wobei BTE und Benzophenon vollständig ausfielen. Abfritten des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes bei $25^\circ\text{C}/1.5$ Torr lieferte ein flüssiges, farbloses 48:52-cis/trans-BTE-Gemisch, das noch wenig Pentan enthielt.

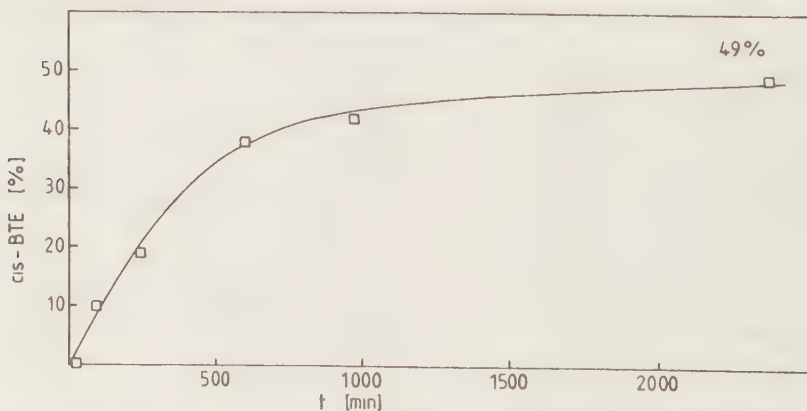


Abb. 41. Photoisomerisierung des trans-BTE (0.092 ml/l) in Benzol mit Benzophenon (0.020 mol/l) als Sensibilisator

b. In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 43 mg (0.201 mmol)

trans-BTE und 9 mg (0.049 mmol) Benzophenon in 1 ml Pentan kurz mit Argon begast. Nach vorsichtigem Aufkochen und erneutem Begasen verschloß man das NMR-Rohr unter Schutzgas, um es anschließend zu bestrahlen. Das periodisch aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum erlaubte es, die Gleichgewicht-Einstellung zeitlich zu verfolgen.

Bei Versuchen mit Benzophenon in Pentan wurde eine geringe Konzentrationsabhängigkeit des photostationären Gleichgewichts beobachtet:

mM Benzophenon	50	50	50
mM BTE	200	97	65
% trans-BTE	56	52	51

11. (2+2)-Cycloadditionen

11.1. Methylvinylether

3-Methoxy-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (21)

11.1.1. Umsetzung mit trans-BTE

68 mg (1.17 mmol) Methylvinylether wurden unter Argon in einem NMR-Röhrchen bei -78°C einkondensiert, mit einem Septum verschlossen und gewogen. Man spritzte eine Lösung von 221 mg (1.03 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid bei -78°C hinzu, schmolz das Röhrchen an der Verjüngung ab (Kühlung mit flüss. N_2) und ließ die gelbe Lösung bei Raumtemperatur reagieren. Das Reaktionsgemisch unterzog man periodisch der ^{19}F -NMR-Analyse. Nach 4 d war die Lösung farblos. Umfüllen in ein 5 ml-Kölbchen,

mehrfaches Nachspülen mit Methylenchlorid, Abrotieren des Lösungsmittels und Kugelrohr-Destillation bei 60°C/0.02 Torr lieferte 248 mg (89 %) eines farblosen, teilkristallinen Öls von unveränderter Isomeren-Zusammensetzung. Diese änderte sich auch nach 3 Wochen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur nicht.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2); vgl. Abb. 9: $\delta = -62.6$ (q verbreitert, $J = 11.4$ Hz; 2-CF_3) und -68.9 (q, $J = 11.4$ Hz; 1-CF_3) für cis-1; -66.3 (s verbreitert; 2-CF_3) und -71.6 (s mit Feinstruktur; 1-CF_3) für trans-1; -67.7 und -68.6 (2q mit Feinstruktur, $J = 11.2$ Hz; 2-CF_3 und 1-CF_3) für cis-2; -68.9 (s verbreitert; 1-CF_3) und -70.3 (s mit Feinstruktur; 2-CF_3) für trans-2.

Folgende Signale, die frei von Überschneidungen waren, dienten zur Berechnung der Produktzusammensetzung: -62.6 , -66.3 , -71.6 , -67.7 und -70.3 . Die Maschinenintegrale wurden addiert und jedes Signal in % der Summe ausgedrückt. cis-BTE war in den Reaktionslösungen nicht zugegen. Zur Berechnung des Anteils an 1:2-Addukt im Rohprodukt wurden die Tieffeld-Resonanzen herangezogen, s. Kap. 12.1.

(GU 12t) 4.573 mg Subst., 0.970 mg H_2O , 6.703 mg CO_2 ;

4.670 mg Subst., 0.441 ml N_2 bei 23°C und 716 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (272.2) Ber. C 39.72 H 2.22 N 10.29

Gef. C 40.00 H 2.37 N 10.26

Die Ergebnisse dieses und weiterer Versuche - einer auch ohne Solvens - werden in Tab. 49 aufgeführt. Während das Verhältnis von 1:1- und 1:2-Addukt von den Konzentrationen der Reaktanten abhing, war das Isomerenverhältnis der Cyclobutane innerhalb der Versuchsfehler konstant.

Tab. 49. ¹⁹F-NMR-Analyse der Produkt-Zusammensetzung bei der Umsetzung des trans-BTE (100 %) mit Methylvinylether bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz &	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte	rel% Cyclobutane 21		
				cis-1	cis-2	trans-1 trans-2
			1:1	1:2		
Umsetzung ohne Lösungsmittel, 885 mg (4.13 mmol) trans-BTE und 299 mg (5.12 mmol) Vinyl ether						
1 d ^a	100			1	23	55 21
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 206 mg (0.96 mmol) trans-BTE und 104 mg (1.79 mmol) Vinyl ether						
0.9 d	93		88	1	26	52 21
1.6 d	99		89	1	26	53 20
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 221 mg (1.03 mmol) trans-BTE und 68 mg (1.17 mmol) Vinyl ether						
2 d	85		94	1	26	53 20
2.5 d	91		94	1	27	53 19
3.8 d	100	89 ^b	93	1	26	54 19
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 253 mg (1.18 mmol) trans-BTE und 46 mg (0.79 mmol) Vinyl ether						
3.8 d	100		96	2	25	54 19
27 d	100	93 ^c	97	1	24	54 21
Dest. Subst.		88		1	25	56 18

^a EDA-Komplex-Entfärbung; Messung zu späterem Zeitpunkt; ^b Destillierte Substanz; ^c NMR-Standard: 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78.2$

11.1.2. Umsetzung mit cis-BTE

64 mg (1.10 mmol) Methylvinylether wurden mit 250 mg (11.7 mmol) cis-BTE (99.2 %) in 0.5 ml Methylenchlorid, wie unter a) beschrieben, umgesetzt. Nach 3 d war die Lösung farblos. Destillative Aufarbeitung bei 60°C/0.05 Torr lieferte 270 mg (90 %) eines farblosen, teilkristallinen Öls. Die Destillation beeinflusste auch hier die Produkt-Zusammensetzung nicht. Die Produkte, gelöst in Methylenchlorid, zeigten auch nach 4 Wochen Aufbewahrung bei Raumtemperatur keine Änderung der Isomeren-Zusammensetzung, ebensowenig nach 16 d in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Durch etwaige Rückspaltung entstandenes BTE konnte weder durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie noch durch Bildung des DIELS-ALDER-Adduktes mit 2,3-Dimethylbutadien nachgewiesen werden.

(12Vc) 4.880 mg Subst., 0.940 mg H_2O , 7.125 mg CO_2 ;

3.772 mg Subst., 0.363 ml N_2 bei 25°C und 722 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (272.2) Ber. C 39.72 H 2.22 N 10.29

Gef. C 39.84 H 2.16 N 10.47

Tab. 50 vergleicht das Resultat dieses und weiterer Versuche. Die Angabe 99.4 bzw. 99.2 % cis-BTE bedeutet die Anwesenheit von 0.6 bzw. 0.8 % trans-BTE. Dieser kleine Gehalt wurde aber bei den Isomerenverhältnissen der Cyclobutane nicht berücksichtigt. Sowohl die zeitliche Konstanz (vgl. auch Kap. 11.2) als auch die Unabhängigkeit des Cyclobutan-Verhältnisses von demjenigen der Reaktanten (> 1 oder < 1) sind bemerkenswert.

Tab. 50. ¹⁹F-NMR-Analyse der Produkt-Zusammensetzung bei der Umsetzung des cis-BTE mit Methylvinylether bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	trans-BTE mmol	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte	rel% Cyclobutane	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
				1:1	1:2				
Umsetzung ohne Lösungsmittel, 253 mg (1.18 mmol) cis-BTE (99.4 %) und 41.4 mg (0.71 mmol) Vinylether									
2 h ^a	100	≤ 0.04	92 ^b	≥ 98	76	6	1	17	
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 271 mg (1.27 mmol) cis-BTE (99.2 %) und 63 mg (1.08 mmol) Vinylether									
2.8 d	100	0.02	94	97	68	6	2	24	
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 250 mg (1.17 mmol) cis-BTE (99.2 %) und 64 mg (1.10 mmol) Vinylether									
2 d	90	0.02		97	65	7	2	26	
2.5 d	97	0.02		97	66	6	2	26	
4 d	100			97	66	7	2	25	
Dest. Subst.			90		67	7	2	24	
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 176 mg (0.82 mmol) cis-BTE (99.2 %) und 115 mg (1.98 mmol) Vinylether									
0.8 d	99	0.004		92	8	65	7	3	25
1.5 d	100		88 ^c	92	8	66	7	3	24

^a EDA-Komplex-Entfärbung; Messung zu späterem Zeitpunkt; ^b NMR-Standard: Fluorbenzol, δ(CH₂Cl₂) = -113.7; ^c Destillierte Substanz

1 225 1

11.1.3. Trennung der Cyclobutane 21

Die Trennung der vier Isomere gelang durch präparative GC (PGC), wobei je Durchgang 30-60 mg Gemisch, in Aceton gelöst, injiziert wurden. Das Material aus etwa 5 Durchgängen diente der Isolierung von trans-1, trans-2 und cis-2 aus dem Produkt des trans-BTE sowie von cis-1 aus dem Produkt des cis-BTE.

Präparative GC: 8 m x 1 cm Säule mit Dinonylphthalat der Fa. MERCK auf säurebehandelter Kieselgur Anakrom A 0.15-0.18 mm der Fa. ANTECHNIKA in 10 % Beladung. Einspritzblock 95°C, Säule 60°C, Detektor 115°C. Stickstoff als Trägergas, Säulengasdruck 1.1 atm. Retentionszeiten: 19 h trans-2, 20.1 h trans-1 (überlappt mit trans-2 und cis-1), 22 h cis-1, 24.4 h cis-2.

Für die Trennung von trans-1 und trans-2 verwendete man eine 14 m-Säule mit Dinonylphthalat wie oben. Einspritzblock 118°C, Säule 51°C, Detektor 115°C. Säulengasdruck 1.6 atm. Retentionszeiten: 60.1 h trans-2, 62.1 h trans-1.

Analytische GC: 4 m x 1/8 Zoll-Säule mit Füllung wie oben, mit 25 % Beladung. Einspritzblock 128°C, Säule 100°C, Detektor 130°C. Stickstoff als Trägergas, 27.5 ml/min. Retentionszeiten: 132 min trans-2, 138 min trans-1 (überlappt mit trans-2 und cis-1), 147 min cis-1, 164 min cis-2.

(1RS,2RS,3RS)-Isomer (21,trans-1)

Der Kristallbrei aus der Umsetzung von 885 mg (3.67 mmol) trans-BTE mit 299 mg (5.15 mmol) Methylvinylether wurde mit Filterpapier vom Öl befreit. Nach dreimaliger Kristallisation in Pentan/

Methylenchlorid erhielt man 80 mg (8 %) trans-1. Dieses und das durch PGC erhaltene Material wurde bei 35°C/0.05 Torr sublimiert. Aus Methylenchlorid bei -34°C kristallisierte, farblose Prismen mit Schmp. 78.5-79°C (geschloss. Kapillare), die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung): δ = 3.85 (s; OCH_3); ABX-System, simuliert mit LAME⁹⁰) (vgl. Abb. 8, durchschnittliche Linienabweichung zum Experiment 0.02 Hz): 3.32 und 3.40 (4-H_A und 4H_B), 4.81 (3-H); $J_{4\text{A},4\text{B}}$ = 13.8 Hz, $J_{3,4\text{A}}$ = 9.1 Hz, $J_{3,4\text{B}}$ = 8.9 Hz. (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Selektive Spinentkopplung): δ = 3.1-3.6 (m, $J_{4\text{-H}_\text{A},2\text{-CF}_3}$ = 0.9 Hz, $J_{4\text{-H}_\text{A},1\text{-CF}_3}$ = 0.7 Hz, $J_{4\text{-H}_\text{B},2\text{-CF}_3}$ = 0.8 Hz; 4-H_2), 3.85 (s bzw. q teilaufgelöst, $J_{\text{H},2\text{-CF}_3}$ = 0.2 Hz; OCH_3), 4.81 (mc, $J_{3\text{-H},2\text{-CF}_3}$ = 1.5 Hz, $J_{3\text{-H},1\text{-CF}_3}$ = 1.0 Hz; 3-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -66.5 (s verbreitert; 2-CF_3), -71.8 (s mit Feinstruktur, bei ^{19}F -Spinentkopplung der 2-CF_3 als dd teilaufgelöst, bei ^1H -Spinentkopplung der 4-H_2 als d, $J_{4\text{-H}_\text{A},1\text{-CF}_3}$ = 0.7 Hz, $J_{3\text{-H},1\text{-CF}_3}$ = 1.0 Hz; 1-CF_3). ^1H -Breitband-Entkopplung verwandelt die Signale in Singulett. (CH_2Cl_2): vgl. unter 11.1.1.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.29 MHz; ^1H -Breitband-Entkopplung): δ = 36.6 (s; C-4), 39.9 (q, J_{CF} = 34 Hz; C-1), 51.6 (q, J_{CF} = 29 Hz; C-2), 60.0 (s; OCH_3), 77 (durch CDCl_3 überlagert; C-3), 111.0 und 111.3 (2s verbreitert; 2 CN), 121.6 (q, J_{CF} = 284 Hz; CF_3), 122.4 (q, J_{CF} = 283 Hz; CF_3).

IR (KBr): 1285 st, 1198 sst breit (C-F); 1143 m, 1136 m (C-F/

C-O); 1089 m, 1077 m (C-O); 994 m, 960 schw, 914 schw, 901 schw (Cyclobutan); 747 sschw, 714 m scharf cm^{-1} (C-F def?).

(1RS,2RS,3SR)-Isomer (21,trans-2)

Durch das PGC erhaltene farblose Öl wurde bei 60°C/0.1 Torr destilliert und ergab kristallines Material, das jedoch schon bei Raumtemp. schmolz.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung): δ = 3.54 (s; OCH_3); ABX-System berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸): 2.90 und 3.06 (AB-Teilspektrum, $J_{4A,4B}$ = 13.4 Hz; 4- H_A und 4- H_B), 4.49 (X-Teilspektrum, $J_{3,4A}$ = 8.1 Hz, $J_{3,4B}$ = 7.9 Hz; 3-H). (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 2.7-3.2 (m, A-Linien weniger verbreitert als B-Linien; 4- H_2), 3.54 (q teilaufgelöst, J_{HF} = 0.3 Hz; OCH_3), 4.49 (mc verbreitert; 3-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -69.0 (s verbreitert; 1- CF_3), -70.5 (q teilaufgelöst, J = 1.5 Hz; 2- CF_3). (CH_2Cl_2): vgl. unter 11.1.1.

IR (KBr): 1262 st, 1202 sst breit (C-F); 1057 m (C-O); 985 m, 971 m (Cyclobutan); 745 sschw, 726 scharf cm^{-1} (C-F def?).

(1RS,2SR,3SR)-Isomer (21,cis-1)

Die durch PGC erhaltenen farblosen Kristalle wurden bei 40°C/0.05 Torr sublimiert. Aus Pentan kristallisierten bei Raumtemp. dünne, rechteckige Blätter mit Schmp. 78-78.5°C (geschlossen.), die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 3.03 (m, J_{HF} = 1.0 Hz; J = 9.0 Hz; 4- H_2), 3.61 (s; OCH_3), 4.70 (m, J_{HF} = 1.7 Hz, J = 9.0 Hz; 3-H).

Die Protonen-Kopplungen wurden aus dem ^{19}F -breitband-entkoppelten Spektrum ermittelt.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -62.9$ (q verbreitert, $J = 11.4$ Hz; 2-CF_3), -69.1 (q, $J = 11.4$ Hz; 1-CF_3). Im ^1H -breitbandentkoppelten Spektrum wird das Tieffeld-Quartett schärfer. (CH_2Cl_2): vgl. unter 11.1.1.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.29 MHz; ^1H -Breitband-Entkopplung): $\delta = 36.2$ (s; C-4), 42.3 (q, $J_{\text{CF}} = 30$ Hz; C-1), 53.6 (q, $J_{\text{CF}} = 31$ Hz; C-2), 59.9 (s; OCH_3), 77 (durch CDCl_3 überlagert; C-3), 112.4 (q, $J_{\text{CF}} = 3.5$ Hz; CN), 113.4 (q, $J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz; CN), 120.6 (q, $J_{\text{CF}} = 281$ Hz; CF_3), 121.1 (q, $J_{\text{CF}} = 284$ Hz; CF_3).

IR (KBr): 2255 sschw (CN); 1301 st, 1259 st, 1246 bis 1180 sst breit (C-F); 1165 sst (C-F/C-O); 1040 m (C-O); 993 m, 950 schw, 926 schw (Cyclobutan); 747 und 731 m scharf cm^{-1} (C-F def ?).

(1RS,2SR,3RS)-Isomer (21,cis-2)

Destillation des Produktgemisches aus 288 mg (1.34 mmol) trans-BTE und 363 mg (6.25 mmol) Methylvinylether in Acetonitril ergab ein teilkristallines Öl, aus dem die Kristalle abgetrennt, mit Filterpapier vom Öl befreit und aus Pentan umkristallisiert wurden; Ausb. 23 mg (6 %) cis-2. Durch PGC erhaltene Substanz wurde bei $40^\circ\text{C}/0.05$ Torr sublimiert; aus Pentan farblose Nadelchen mit Schmp. $77.5\text{--}78^\circ\text{C}$ (geschlossen.).

^1H -NMR (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung): $\delta = 3.82$ (s; OCH_3); ABX-System berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸): 3.26 und 3.35 (AB-Teilspektrum, $J_{4A,4B} =$

13.4 Hz; 4-H_A und 4-H_B), 4.73 (X-Teilspektrum, $J_{3,4A} = 8.8$ Hz, $J_{3,4B} = 7.7$ Hz; 3-H). (CDCl₃, 100 MHz; ¹⁹F-Selektive Spinentkopplung): $\delta = 3.1-3.5$ (m, $J_{4-H_A, 1-CF_3} = 0.8$ Hz, $J_{4-H_B, 2-CF_3} = 0.6$ Hz; 4-H₂), 3.82 (s bzw. q, $J_{H, 2-CF_3} = 0.3$ Hz; OCH₃), 4.73 (mc, $J_{3-H, 1-CF_3} = 0.9$ Hz; 3-H).

¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -67.9$ (q mit Feinstruktur, $J = 11.2$ Hz; 2-CF₃), -68.8 (q mit Feinstruktur, $J = 11.2$ Hz; 1-CF₃). (CH₂Cl₂): vgl. unter 11.1.1. Zuordnung der CF₃-Gruppen unsicher.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50.29 MHz; ¹H-Breitband-Entkopplung): $\delta = 35.4$ (s; C-4), 41.4 (q, $J_{CF} = 37$ Hz; C-1), 57.3 (q, $J_{CF} = 37$ Hz; C-2), 58.7 (s; OCH₃), 73.1 (s; C-3), 109.9 und 112.1 (2s verbreitert; 2 CN), 120.3 (q, $J_{CF} = 276$ Hz; CF₃), 121.9 (q, $J_{CF} = 281$ Hz; CF₃).

IR (KBr): 2255 sschw (CN); 1291 st, 1220 und 1179 sst breit (C-F); 1107 m (C-O); 986 m, 965 schw, 923 schw (Cyclobutan); 742 und 718 m scharf cm⁻¹ (C-F def ?).

11.1.4. Isomerisierung der Cyclobutane 21 mit Lithiumperchlorat in Diethylether

Die Versuche erfolgten in 0.5 ml 2 M Lithiumperchlorat in abs. Diethylether, wobei frische Lösungen von LiClO₄ (p.a., 4 h bei 160°C/0.3 Torr getrocknet) verwendet wurden. Etwa 0.4 mmol (z.B. 114 mg Methylvinylether-Cycloaddukt des trans-BTE) Cyclobutangemisch wurden unter Argon in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C thermostatisiert; den Isomerisierungsverlauf verfolgte man mit Hilfe des ¹⁹F-NMR-Spektrums (Tab. 51). Die Isomeri-

sierung verlief bei Raumtemperatur nur sehr langsam und auch bei 50°C änderten nur 10 % der cis-Addukte in 18 d ihre Konfiguration. Sämtliche Spektren bei 70°C (Tab. 51) waren frei von BTE-Signalen, bei 143 d wurde geringfügige Zersetzung beobachtet.

Tab. 51. Isomerisierung von 21 mit Lithiumperchlorat in Diethylether bei 70°C; vgl. Abb. 14

Zeit (d)	% Cyclobutane <u>21</u>			
	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
trans-BTE				
0	2	32	45	21
21	2	29	27	42
40	2	25	24	49
66	2	20	23	55
98	2	18	23	57
143	2	15	24	59
cis-BTE				
0	52	10	3	35
21	5	33	15	47
40	2	28	20	50
66	2	22	22	54
98	2	18	24	56
143	2	17	23	58

11.2. Ethylvinylether

3-Ethoxy-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (22)

11.2.1. Umsetzung mit trans-BTE

70 mg (0.97 mmol) Ethylvinylether wurden mit 246 mg (1.15 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt. In 15 h wurde das zunächst hellgelbe Reaktionsgemisch blaßgelb. Nach 8 d rotierte man die farblose Lösung ein, bis kein BTE-Geruch mehr wahrnehmbar war. Die anschließende Destillation im Mikrokölbchen bei 55°C/0.3 Torr ergab 248 mg (89 %) eines farblosen Öls von unveränderter Isomerenzusammensetzung (Tab. 52). Das Produktgemisch war nach einer Woche in Methylenchlorid bei Raumtemperatur unverändert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.24 und 1.29 (2t, J = 7.0 Hz; OCH_2CH_3), 2.8-3.2 (m; 4- H_2), 3.71 und 3.74 (2q, J = 7.0 Hz; OCH_2CH_3), 4.3-4.8 (m; 3-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -62.7 (q verbreitert, J = 11.4 Hz; 2- CF_3), -68.9 (q, J = 11.4 Hz; 1- CF_3) für cis-1; -66.4 (s verbreitert; 2- CF_3), -71.6 (s; 1- CF_3) für trans-1; -67.7 und -68.6 (2q mit Feinstruktur, J = 11.1) Hz; 2- CF_3 und 1- CF_3) für cis-2; -68.8 (s verbreitert; 1- CF_3), -70.3 (s mit Feinstruktur; 2- CF_3) für trans-2. Folgende Signale dienten der Berechnung der Produktzusammensetzung: -62.7, -66.4, -71.6, -67.7 und -70.3. Kein cis-BTE war in den Reaktionslösungen zugegen. Zur Berechnung des Anteils an 1:2-Addukt im Rohprodukt wurden die Tieffeld-Resonanzen herangezogen, s. Kap. 12.2.

Tab. 52. ¹⁹F-NMR-Analyse der Produkt-Zusammensetzung bei der Umsetzung des trans-BTE (100 %) mit Ethylvinylether bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte		rel% Cyclobutane 22	
			1:1	1:2	cis-1	trans-1
					cis-2	trans-2
Umsetzung ohne Lösungsmittel, 680 mg (3.18 mmol) trans-BTE und 201 mg (2.79 mmol) Vinylether						
2.5 h	100		≥ 97		1	18
6 h	100	94 ^a	≥ 97		1	18
Umsetzung ohne Lösungsmittel 444 mg (2.07 mmol) trans-BTE und 192 mg (2.66 mmol) Vinylether						
2.1 h	100		≥ 98		1	18
4	100		98	2	1	19
Umsetzung in 0.4 ml C ₆ D ₆ , 153,9 mg (0.719 mmol) trans-BTE und 36.6 mg (0.508 mmol) Vinylether						
2 h	93		≥ 98		1	13
3 d	100		≥ 98		1	14
Umsetzung in 0.5 ml C ₆ D ₆ , 293.9 mg (1.37 mmol) trans-BTE und 72.3 mg (1.00 mmol) Vinylether						
3 d		99 ^b			1	14
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 30.6 mg (0.143 mmol) trans-BTE und 4.4 mg (0.061 mmol) Vinylether						
3.4 h	25		≥ 99		3	18
6.8 h	66		≥ 99		3	19
10 h	80		≥ 99		3	20
1.1 d	100		≥ 99		2	19
4 d ^b			≥ 99		2	20

Reaktionszeit	Umsatz %	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte	rel% Cyclobutane 22			
				1:1	1:2	cis-1	cis-2 trans-1 trans-2
Umsetzung in 4 ml CH ₂ Cl ₂ , 246 mg (1.15 mmol) trans-BTE und 70 mg (0.97 mmol) Vinyl ether							
≈ 1 d ^b	100		≥ 99			2	20 55 23
8 d	100	96 ^d	≥ 99			2	20 57 21
Dest. Subst.		89				2	20 55 23
Umsetzung in 8 ml SO ₂ , 389 mg (1.82 mmol) trans-BTE und 165 mg (2.29 mmol) Vinyl ether ^e							
1.5 h	61	61 ^b	≥ 99			3	26 51 20
Umsetzung in 0.5 ml CH ₃ CN, 126 mg (0.589 mmol) trans-BTE und 25.7 mg (0.356 mmol) Vinyl ether ^f							
1.1 min	30		≥ 99			2	39 46 13
2.0 min	44		≥ 99			2	39 46 13
2.9 min	61		≥ 99			2	39 46 13
3.8 min	71		≥ 99			2	38 46 14
4.7 min	77		≥ 99			3	38 45 14
13 min ^{b,c}	100		≥ 99			2	38 46 14

^a NMR-Standard: Fluorbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -113.7$; ^b Abrotiertes Reaktionsgemisch; ^c EDA-Komplex-Entfärbung, die Messung erfolgte zu späterem Zeitpunkt; ^d NMR-Standard: Trifluormethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -63.1$; ^e Versuchsdurchführung wie in Kap. 12.1; ^f Bei 29°C; Vinyl ether-Lösung zu reinem BTE im NMR-Rohr mit Septum injiziert; cis-BTE war in der Reaktionslösung nicht nachweisbar

Tab. 53. ¹⁹F-NMR-Analyse der Produktzusammensetzung bei der Umsetzung des cis-BTE mit Ethylvinylether bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	trans-BTE mmol	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte 1:1	rel% Produkte 1:2	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
Umsetzung ohne Lösungsmittel, 162.8 mg (0.760 mmol) cis-BTE (99.4 %) und 38.1 mg (0.528 mmol) Vinyl- ether									
20 min ^a	100	≤ 0.005	98 ^b	≥ 98		85	5	1	9
Dest. Subst.			85			83	6	1	10
Umsetzung ohne Lösungsmittel, 114.3 mg (0.674 mmol) cis-BTE (99.4 %) und 38.1 mg (0.528 mmol) Vinyl- ether									
25 h	100	≤ 0.006	100 ^b	≥ 99		85	5	1	9
Umsetzung in 1 ml C ₆ D ₁₂ , 75 mg (0.35 mmol) cis-BTE (99.3 %) und 19.9 mg (0.277 mmol) Vinylether									
1.5 d ^a	100			≥ 99		85	3	1	11
Umsetzung in 0.4 ml C ₆ D ₆ , 145.5 mg (0.680 mmol) cis-BTE (99.4 %) und 36.3 mg (0.503 mmol) Vinylether									
2.5 h	100	≤ 0.003		≥ 99		79	4	1	16
Umsetzung in 0.5 ml C ₆ D ₆ , 122 mg (0.570 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 47 mg (0.65 mmol) Vinylether									
13 h	100	-		99	1	81	4	1	14
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 125 mg (0.584 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 47 mg (0.65 mmol) Vinylether									
13 h	100	-		≥ 99		81	5	1	13

Reaktionszeit	Umsatz %	trans-BTE mmol	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte 1:1 1:2	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
Umsetzung in 0.4 ml CH_2Cl_2 , 142.3 mg (0.655 mmol) cis-BTE (99.4 %) und 38.6 mg (0.536 mmol) Vinylether								
1.5 h	93	0.003		≥ 99	79	5	1	15
5.5 h	100	0.004		≥ 99	79	5	1	15
Umsetzung in 0.5 ml CH_3CN , 132 mg (0.617 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 25.7 mg (0.356 mmol) Vinyl-ether ^c								
5 min ^a	100	0.005 ^d		≥ 99	80	11	2	7
Umsetzung in 0.5 ml CH_3CN , 123 mg (0.574 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 25.7 mg (0.356 mmol) Vinyl-ether ^c								
0.8 min	49	0.02		≥ 99	78	12	3	7
1.7 min	70	0.02		≥ 99	78	13	3	7
2.6 min	83	0.02		≥ 99	78	12	3	7
3.6 min	91	0.01		≥ 99	78	12	3	7
4.5 min	90	0.01		≥ 99	79	12	2	7

^a EDA-Komplex-Entfärbung, Messung zu späterem Zeitpunkt; ^b NMR-Standard: Fluorbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -113.7$; ^c Bei 29°C; Vinylether-Lösung zu reinem BTE im NMR-Rohr mit Septum injiziert; ^d trans-BTE-Konzentration vor dem Abrotieren ermittelt

(GU 10) 6.179 mg Subst., 1.610 mg H₂O, 9.495 mg CO₂;
2.858 mg Subst., 0.254 ml N₂ bei 25 °C und 728 Torr.

C₁₀H₈F₆N₂O (286.2) Ber. C 41.97 H 2.82 N 9.79
gef. C 41.94 H 2.92 N 9.75

11.2.2. Umsetzung mit cis-BTE

162.8 mg (0.760 mmol) cis-BTE (99.4 %) wurden mit 38.1 mg (0.528 mmol) Ethylvinylether im NMR-Rohr bei Raumtemp. umgesetzt. Die tiefgelbe Lösung entfärbte sich in 20 min. Nach 6 h füllte man das leichtbewegliche Öl in ein 5 ml-Kölbchen um und spülte mit Methylenchlorid gründlich nach. Die Lösung wurde einrotiert, bis kein BTE-Geruch wahrnehmbar war. Destillation im Kugelrohr bei 65°C/0.02 Torr lieferte 128 mg (85 %) farblosen, in der Isomeren-Zusammensetzung unveränderten Öls. In Methylenchlorid gelöst, zeigten die Produkte nach 5 Wochen bei Raumtemp. keine Änderung der Zusammensetzung, wobei etwaiges, durch Rückspaltung entstandenes BTE weder anhand der ¹⁹F-NMR-Signale des BTE noch durch Bildung des DIELS-ALDER-Adduktes mit 2,3-Dimethylbutadien nachweisbar war. Weitere Ergebnisse in Tab. 53.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.80 und 0.88 (2t, J = 7.0 Hz; OCH₂CH₃),
1.7-3.5 (m; 4-H₂ und OCH₂CH₃), 3.6-4.3 (m; 3-H).

(GU 10V5) 7.631 mg Subst., 1.920 mg H₂O, 11.754 mg CO₂;
3.267 mg Subst., 0.294 ml N₂ bei 24°C und 727 Torr.

C₁₀H₈F₆N₂O (286.2) Ber. C 41.97 H 2.82 N 9.79
Gef. C 42.03 H 2.82 N 9.89

11.2.3. Trennung der Hauptisomeren

Mit GC gelang nur eine teilweise Trennung. Nachfolgend die Trennbedingungen. a. Analytische GC: 4 m x 1/8 Zoll Säule mit Dinonylphthalat der Fa. MERCK auf säurebehandeltem Kieselgur Anakrom A 0.15-0.18 mm der Fa. ANTECHNIKA in 25 % Beladung. Einspritzblock 128°C, Säule 100°C, Detektor 130°C; 27.5 ml/min Stickstoff. Retentionszeiten: 163 min trans-2, 185 min trans-1, 200 min ein Signal für cis-1 und cis-2. b. 2 m x 1/8 Zoll Säule mit Bis(2-ethylhexyl)-sebacat der Fa. MERCK auf säurebehandeltem Kieselgur 0.2-0.3 mm, Fa. MERCK, in 20 % Beladung. Einspritzblock 125°C, Säule 115°C, Detektor 140°C; 20.0 ml/min Stickstoff. Retentionszeiten: 29.7 min trans-2, 34.5 min trans-1 und cis-2; 38.0 min cis-1 als Schulter, wird bei höheren Gasdurchfluß/Säulentemperaturen nicht aufgelöst (vgl. Abb. 6).

(1RS,2RS,3RS)-Isomer (22,trans-1)

295 mg destilliertes Produktgemisch des trans-BTE kristallisiert bei 0° teilweise. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit Filterpapier trocken-gepreßt und zweimal aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 32 mg (11 %) farblose kleine Prismen mit Schmp. 28.5-29.5°C (geschlossen.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung): δ = 1.25 (t, J = 7.0 Hz; OCH_2CH_3), 3.5-3.9 (m; diastereotope OCH_2CH_3); ABX-System berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸): 3.03 und 3.08 (AB-Teilspektrum, $J_{4A,4B}$ = 13.8 Hz; 4- H_A und 4- H_B), 4.58 (X-Teilspektrum, $J_{3,4A}$ = 10.2 Hz, $J_{3,4B}$ = 7.8 Hz; 3-H). Ohne ^{19}F -Breitband-Entkopplung erscheint der AB-

Teil als verbreitertes d mit Feinstruktur und der X-Teil als verbreitertes t mit Feinstruktur.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -66.7$ (s verbreitert; 2-CF_3), -71.9 (s; 1-CF_3). (CH_2Cl_2): vgl. 11.2.1.

IR (KBr): 2250 sschw (CN); 1282 st, 1200 sst breit (C-F); 1130 m (C-F/C-O); 1088 m, 1074 m, 1038 m (C-O); 961 schw, 912 schw, 885 schw (Cyclobutan); 749 sschw, 714 m scharf cm^{-1} (C-F def ?).

(1RS,2SR,3SR)-Isomer (22,cis-1)

Aus 128 mg destilliertem Reaktionsprodukt des cis-BTE erhielt man bei 0°C teilkristallines Material. Abtrennen und trockenpressen mit Filterpapier ergab nach zweimaligem Umlösen aus Pentan 4 mg (3 %) farblose, durchwachsene Nadeln: Schmp. $35\text{-}35.5^\circ\text{C}$ (geschlossen.). Die NMR-Daten erhielt man aus dem 1mal umgelösten, NMR-reinen Material; das IR-Spektrum wurde mit zweifach umgelöstem Material aufgenommen.

^1H -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.0$ Hz; OCH_2CH_3), 3.02 (d mit Feinstruktur, $J = 9.0$ Hz; 4-H_2), 3.6-3.9 (m; diastereotop OCH_2CH_3), 4.74 (m, $J = 9.0$ Hz, $J_{\text{HF}} = 1.7$ Hz; 3-H).

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -63.0$ (q verbreitert, $J = 11.4$ Hz; 2-CF_3), -69.1 (q, $J = 11.4$ Hz; 1-CF_3). (CH_2Cl_2): vgl. 11.2.1.

IR (KBr): 2244 sschw (CN); 1293 st, 1236 st breit, 1206 sst breit (C-F); 1167 st (C-F/C-O); 1045 m (C-O); 951 schw, 926 schw, 897 m (Cyclobutan); 749 und 732 m scharf cm^{-1} (C-F def ?).

11.2.4. Stabilität der Cyclobutane 22 in Ethylvinylether

395 mg (1.38 mmol) Cyclobutangemisch 22 aus trans-BTE (100 %) wurden in 10 ml (104 mmol) Ethylvinylether gelöst. Die ^{19}F -NMR-Analyse nach 1 d bei Raumtemp. zeigte keinerlei Veränderung.

11.3. n-Butylvinylether

3-Butoxy-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (23)

11.3.1. Umsetzung mit trans-BTE

105 mg (1.05 mmol) n-Butylvinylether wurden mit 237 mg (1.11 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt. Die zunächst gelbe Lösung war nach 16 h blaßgelb und nach 3 d farblos. Nach Abziehen des Lösungsmittels und großzügiges Schneiden des Vorlaufs ergab die Mikrokölbchen-Destillation bei $65^\circ\text{C}/0.3$ Torr 111 mg (34 %) eines farblosen Öls.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.7-2.0 (m; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.8-3.2. (m; 4H_2), 3.4-4.0 (m; OCH_2), 4.3-4.8 (m; 3-H).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -62.6 (q verbreitert, J = 11.5 Hz; 2-CF_3), -68.9 (q, J = 11.5 Hz; 1-CF_3) für cis-1; -66.2 (s verbreitert; 2-CF_3), -71.6 (s; 1-CF_3 für trans-1; -67.6 und -68.6 (2q mit Feinstruktur, J = 11.0 Hz; 2-CF_3 und 1-CF_3) für cis-2; -68.8 (s verbreitert; 1-CF_3), -70.3 (s mit Feinstruktur; 2-CF_3) für trans-2. Kein cis-BTE war in der Reaktionslösung zugegen. Folgende Signale dienten zur Ermittlung der Produkt-Zusammensetzung: -62.6, -66.2, -71.6, -67.6 und -70.3.

Tab. 54. ^{19}F -NMR-Analyse der Produkt-Zusammensetzung bei den Umsetzungen des BTE mit n-Butylvinylether bei Raumtemperatur in Methylenchlorid

Reaktionszeit	% Umsatz	trans-BTE (mmol)	% Ausbeute	rel% Cyclobutane <u>23</u>		
				cis-1	cis-2	trans-1 trans-2
<u>trans-BTE (100 %)</u>						
Umsetzung in 4 ml, 237 mg (1.11 mmol) trans-BTE und 105 mg (1.05 mmol) Vinyl ether						
1 d	80	100 % BTE		2	19	58 21
3 d ^a	100	100 % BTE	98 ^b	1	18	59 22
Dest. Subst.			34	2	16	57 25
Umsetzung in 0.5 ml, 94.4 mg (0.441 mmol) trans-BTE und 59.8 mg (0.597 mmol) Vinyl ether						
1.1 h	32	100 % BTE		2	18	59 21
21.7 h	93	100 % BTE		1	19	59 21
4 d	99 ^c	-	99 ^c	2	18	59 21
<u>cis-BTE</u>						
Umsetzung in 0.5 ml, 108 mg (0.504 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 59.3 mg (0.592 mmol) Vinyl ether						
2.2 h	85	(0.11)		79	5	2 14
23.1 h	99	-		78	6	2 14
4 d	100 ^c	-	100 ^c	79	5	2 14

Fortsetzung Tab. 54

Reaktionszeit	% Umsatz	trans-BTE (mmol)	% Ausbeute	rel % Cyclobutane <u>23</u>			
				cis-1		trans-1 trans-2	
Umsetzung in 0.5 ml, 126 mg (0.591 mmol) cis-BTE (99.2 %) und 51.0 mg (0.509 mmol) Vinylether							
22.5 h	95	(0.006)	99 ^d	80	5	1	14

^a EDA-Komplex-Entfärbung, Messung zu späterem Zeitpunkt; ^b NMR-Standard: Trifluormethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -63.1$; ^c NMR-Standard: 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78.2$; ^d Wägung der analysenreinen Substanz

(GU 37) 5.706 mg Subst., 2.000 mg H₂O, 9.617 mg CO₂;
2.509 mg Subst., 0.206 ml N₂ bei 22°C und 732 Torr.

C₁₂H₁₂F₆N₂O (314.2) Ber. C 45.87 H 3.85 N 8.92

Gef. C 46.00 H 3.92 N 9.15

11.3.2. Umsetzung mit cis-BTE

126.5 mg (0.591 mmol) cis-BTE (99.2 %) wurden mit 51.0 mg (0.509 mmol) n-Butylvinylether in 0.5 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. im Septum-verschlossenen NMR-Rohr umgesetzt. Die tiefgelbe Reaktionslösung entfärbte sich in 16 h. Abrotieren nach 4 d lieferte 158 mg (99 %) Reinsubstanz als farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 0.94 (t verbreitert, J = 7.2 Hz; OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.1-1.8 (m; OCH₂CH₂CH₂), 2.9-3.1 (m; 4-H₂), 3.4-3.9 (m; OCH₂), 4.5-4.9 (m; 3-H).

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): s. Kap. 11.3.1.

(37a3) 3.851 mg Subst., 1330 mg H₂O, 6.508 mg CO₂;

2.835 mg Subst., 0.235 ml N₂ bei 24°C und 718 Torr.

C₁₂H₁₂F₆N₂O (314.2) Ber. C 45.87 H 3.85 N 8.92

Gef. C 46.12 H 3.87 N 9.00

11.4. 2,3-Dihydrofuran

6,7-Bis(trifluormethyl)-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-6,7-dicarbonitrile (33)

11.4.1. Umsetzung mit trans-BTE

70 mg (1.00 mmol) 2,3-Dihydrofuran wurden mit 247 mg (1.15 mmol)

Tab. 55. ^{19}F -NMR-Analyse der Produkt-Zusammensetzung bei der Umsetzung des BTE mit 2,3-Dihydrofuran in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	% Umsatz	trans-BTE % BTE	% Ausbeute	rel% Cyclobutane <u>33</u>		
				cis-1	trans-2	trans-1
<u>trans-BTE (100 %)</u>						
Umsetzung in 4 ml, 247 mg (1.15 mmol) BTE und 70 mg (1.00 mmol) Enolether						
1 d	-	100		32	24	44
5 d	56	98		34	25	41
28 d	62	96		34	24	42
148 d	75 ^a	96	75 ^a	36	24	40
Dest. Subst.			68	36	26	38
Umsetzung in 0.5 ml, 90.0 mg (0.420 mmol) BTE und 40.2 mg (0.573 mmol) Enolether						
1.6 h	5	100		36	21	43
22.4 h	44	99		33	23	44
14 d	97 ^b	-	97 ^b	34	23	43

Fortsetzung Tab. 55

Reaktionszeit	% Umsatz	trans-BTE % BTE	% Ausbeute	rel% Cyclobutane 33		
				cis-1	trans-2	trans-1
<u>cis-BTE</u>						
Umsetzung in 0.5 ml, 109 mg (0.510 mmol) BTE (99.7 %) und 41.2 mg (0.588 mmol) Enolether						
2.0 h	13	3		93	2	5
3.7 h	23	6		93	2	5
5.9 h	33	17		91	3	6
8.0 h	40	40		90	3	7
10.2 h	47	62		88	4	8
12.4 h	49	75		87	4	9
14.5 h	51	82		84	5	11
23.4 h	60	94		81	6	13
14 d	87 ^b	95	87 ^b	69	11	20
Umsetzung in 0.5 ml, 148.6 mg (0.694 mmol) BTE (99.2 %) und 41.3 mg (0.589 mmol) Enolether						
23.8 h	75	95	72 ^c	78	7	15

^a NMR-Standard: Trifluormethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -63.1$; ^b NMR-Standard: 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78.2$; ^c Destillierte Substanz

trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. umgesetzt. Die zunächst dunkelgelbe Lösung war nach 11 d hellgelb. Entfernung von Lösungsmittel und überschüssigem BTE nach 148 d und anschließende Kugelrohr-Destillation bei 80°C/0.2 Torr lieferte 193 mg (68 %) farblosen Öls, dessen Isomeren-Zusammensetzung nach Destillation und 4 Wochen in Methylenchlorid unverändert war. Das ^{19}F -NMR-Spektrum war frei von BTE-Signalen. Auch das DIELS-ALDER-Cycloaddukt des BTE ließ sich nach 2 Wochen Aufbewahrung bei Raumtemp. mit 2,3-Dimethylbutadien nicht nachweisen. Weitere Versuchsergebnisse sind in Tab. 55 beschrieben.

^1H -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ = 0.8-2.0 (m; 4- H_2), 2.5-2.9 (m; 5-H), 3.2-4.4 (m; 3- H_2 und 1-H).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -65.8 und -70.6 (2s verbreitert; 6- CF_3 und 7- CF_3) für trans-2; -66.9 und -67.8 (2q mit Feinstruktur, J = 13.7 Hz; 2- CF_3) für cis-1; -66.4 und -69.9 (2s verbreitert; 7- CF_3 und 6- CF_3 für trans-1. Zur Berechnung der Produkt-Zusammensetzung wurden alle Signale verwendet. Die Zuordnung von trans-2 und trans-1 ist unsicher und kann vertauscht werden.

(GU 35) 6.523 mg Subst., 1.280 mg H_2O , 10.202 mg CO_2 ;
2.949 mg Subst., 0.270 ml N_2 bei 23°C und 713 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (289.2) Ber. C 42.27 H 2.13 N 9.86
Gef. C 42.68 H 2.20 N 9.91

11.4.2. Umsetzung mit cis-BTE

a. 41.3 mg (0.589 mmol) 2,3-Dihydrofuran wurden mit 148.6 mg (0.694 mmol) cis-BTE (99.2 %) in 0.5 ml Methylenchlorid bei

Raumtemp. im NMR-Rohr umgesetzt. Die zunächst orange Reaktionslösung blieb nach 6 d hellorange. Nach 14 d destillierte man aus dem Kugelrohr bei 80°C/0.2 Torr 120 mg (72 %) farblosen Öls, dessen Isomeren-Zusammensetzung in Methylenchlorid nach 4 Wochen bei Raumtemp. unverändert blieb.

Man prüfte die Konfigurationsstabilität des BTE in Gegenwart von abrotiertem Rohaddukt mit cis-BTE in Methylenchlorid. In 20 min änderte sich der trans-BTE-Anteil geringfügig von 0.3 % auf 3 %.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): s. Kap. 11.4.1.

(GU 35a3) 7.750 mg Subst., 1.550 mg H_2O , 12.020 mg CO_2 ;
3.670 mg Subst., 0.330 ml N_2 bei 25°C und 718 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (289.2) Ber. C 42.27 H 2.13 N 9.86
Gef. C 42.33 H 2.24 N 9.73

(1RS,5RS,6RS,7SR)-Isomer (33,cis-1)

b. Das ölige Reaktionsprodukt aus 149 mg (0.70 mmol) cis-BTE und 41.3 mg (0.589 mmol) 2,3-Dihydrofuran kristallisierte bei 0°C teilweise aus. Abtrennen der Kristalle und Befreien vom Öl mit Filterpapier ergab nach Umkristallisation in Pentan/Chloroform 11 mg (7 %) farblose, durchwachsene Blätter mit Schmp. 43.5-44.5°C (geschlossen.).

^1H -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 2.2-2.5 (m; 4- H_2), 3.69 (mc verbreitert, 4-H), 4.2-4.7 (m; 3- H_2), 4.93 (d, $J_{1,5}$ = 7.0 Hz; 1-H).

^{19}F -Breitband-Entkopplung bewirkt keine Vereinfachung des Spektrums.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -67.1$ und -68.0 (2q mit Feinstruktur, $J = 13.7$ Hz; 2- CF_3). (CH_2Cl_2): vgl. 11.4.1.

IR (KBr): 1274, 1234 und 1180 sst breit (C-F); 1142 m (C-F/C-O); 1106 m, 1058 m (C-O), 998 m, 945 m, 900 m breit (Cyclobutan ?); 735 und 710 m scharf cm^{-1} (C-F def ?).

11.5. Isobutenylmethylether

(1RS,2RS,3RS)-3-Methoxy-4-dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitril (34)

428 mg (2.00 mmol) trans-BTE (100 %) in 10 ml Acetonitril ließ man mit 172 mg (2.00 mmol) Isobutenylmethylether bei Raumtemp. reagieren. Die zunächst orangerote Lösung war nach 42 d dunkelgelb. Das Gewicht des Rückstandes nach Abrotieren ließ auf ≤ 70 % Umsatz schließen. Das uneinheitliche Material bestand laut ^{19}F -NMR-Spektrum etwa zur Hälfte aus dem trans-Cyclobutan 34. Das Öl ergab aus Pentan 37 mg farblose Kristalle. Umkristallisieren lieferte 25 mg (4 %) reines 34, trans, Schmp. 74-75°C (geschloss., sublimiert). Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Mutterlauge gab sich 35 als eines der Nebenprodukte zu erkennen.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.73$ (q, $J_{4-\text{CH}_3, 1-\text{CF}_3} = 2.0$ Hz; 4- CH_3), 1.08 (s; 4- CH_3), 2.68 (s; OCH_3), 3.54 (s verbreitert; 3-H).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -63.4$ (s; 2- CF_3), -64.5 (q teilaufgelöst, $J_{1-\text{CF}_3, 4-\text{CH}_3} = 2.0$ Hz, wird bei ^1H -Entkopplung zum Singulett; 1- CF_3).

(GU 9V) 3.652 mg Subst., 1.120 mg H₂O, 5.881 mg CO₂.

C₁₁H₁₀F₆N₂O (300.2) Ber. C 44.01 H 3.36

Gef. C 43.95 H 3.43

1,1,1-Trifluor-4-methoxy-5-methyl-3-(trifluormethyl)-5-hexen-
2,3-dicarbonitril (35)

Die dunkelorange Lösung von 171 mg (0.80 mmol) trans-BTE (100 %) in 150 mg (1.74 mmol) Isobutenylmethylether ließ man 35 d bei Raumtemp. reagieren; die orange Lösung enthielt noch BTE. Enol-ether-Überschuß und nicht umgesetztes BTE entfernte man durch Abrotieren, 211 mg gelbölige Kristalle mit Schmp. 42-51°C (geschlossen.) blieben zurück. Nach zweimaligem Umlösen aus Pentan gewann man 105 mg (44 %) reines 35 in farblosen Nadeln, Schmp. 59.5-61°C (geschlossen.). Die ¹⁹F-NMR-Analyse der Mutterlauge offenbarte geringe Mengen des trans-Cyclobutans 34 sowie weiteres 35 und nicht identifizierte Produkte.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.94 (mc; 5-CH₃), 3.35 (s; OCH₃), 3.76 (q, J_{2-H,2-CF₃} = 7.2 Hz; 2-H), 4.15 (s; 4-H), 5.4-5.6 (m; 6-H₂). Das 2-H wird mit CH₃OD sehr langsam ausgetauscht, daneben findet Zersetzung statt.

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -61.9 (dq, J = 9.2 Hz, J_{2-H,2-CF₃} = 7.3 Hz; 2-CF₃), -65.0 (q, J = 9.2 Hz; 3-CF₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, CDCl₃ = 77.0 als interner Standard, 50.29 MHz;

¹H-Breitband-Entkopplung): δ = 16.6 (s; CH₃), 40.1 (q, J_{CF} = 35 Hz; C-2), 49.1 (q, J_{CF} = 29 Hz; C-3), 57.3 (s; OCH₃), 83.9 (s; C-4), 109.1 (q teilaufgelöst, J_{CF} = 2.4 Hz; CN), 110.7 (q teilaufgelöst, J_{CF} = 1.2 Hz; CN), 120.9 (q, J_{CF} = 284 Hz; CF₃),

122.0 (q, $J_{CF} = 288$ Hz; CF_3), 124.9 (s; C-6), 136.5 (s; C-5).

IR (KBr): 3090 sschw (Olefin C-H); 1367 sschw (C=C); 1355 st,
1242 sst, 1183-1215 sst und breit (C-F); 1142 st (C-F/C-O);
1101 st cm^{-1} (C-O).

(GU 9V4) 4.670 mg Subst., 1.420 mg H_2O , 7.602 mg CO_2 ;

2.242 mg Subst., 0.190 ml N_2 bei $26^\circ C$ und 728 Torr.

$C_{11}H_{10}F_6N_2O$ (300.2) Ber. C 44.01 H 3.36 N 9.33

Gef. C 44.42 H 3.40 N 9.27

11.6. Methylpropenylether

3-Methoxy-4-methyl-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-di-
carbonitrile (36)

11.6.1. Quantitative ^{19}F -NMR-Analyse der Cycloaddukte 36

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden zumeist in Methylenchlorid aufgenommen. Die meisten der zugehörigen Daten wurden in Tab. 4 und 7 sowie in Kap. 4.2.4.2 aufgeführt, seien in Tab. 56 nochmals für die analytische Verwendung geordnet.

Der geringe Verschiebungsunterschied zwischen den verwendeten Lösungsmitteln - CH_2Cl_2 und $CDCl_3$ - verdeutlicht Abb. 42.

Die Enge des Signalbereichs und Splitting-Phänomene haben zahlreiche Überlappungen zur Folge. Bei der Besprechung der vier Reaktantensysteme werden jeweils die für die quantitative Bestimmung geeigneten Signale angeführt.

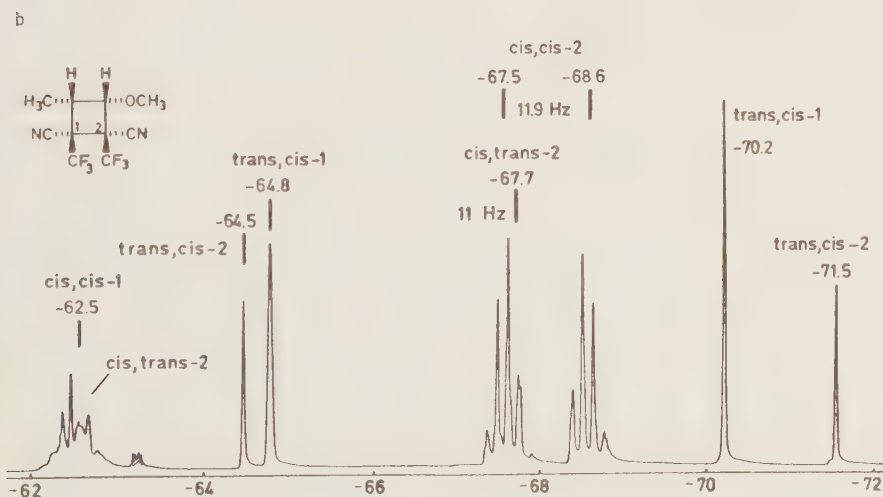
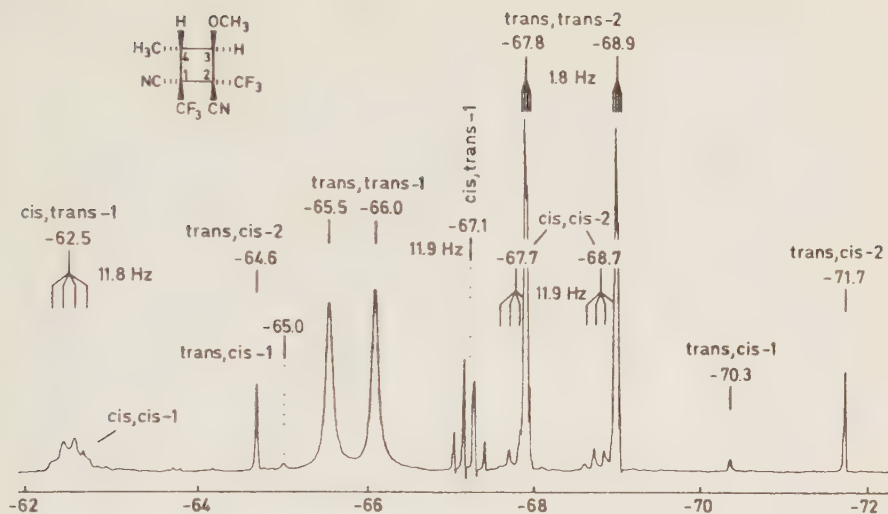


Abb. 42. ^{19}F -NMR-Spektren der Cycloaddukte bei 94.1 MHz;

a. trans-BTE + trans-Methylpropenylether in CDCl_3 . b. cis-BTE + cis-Methylpropenylether in CH_2Cl_2

Tab. 56. ^{19}F -NMR-Daten der Cyclobutane 36 in Methylenchlorid

Isomer	$\delta(1\text{-CF}_3)$	$\delta(2\text{-CF}_3)$
trans,trans-1	-65.3, s verbreitert	-65.8, s verbreitert
trans-trans-2	-68.8, q teilaufgelöst	-67.7, q teilaufgelöst
	$J_{\text{FF}} 1.8 \text{ Hz}$	
trans,cis-1	-64.8, s verbreitert	-70.2, s
trans,cis-2	-71.5,	-64.5, s
cis,cis-1	-62.5 mc	
cis,cis-2	-67.5, q	-68.6, q
	$J_{\text{FF}} 11.9 \text{ Hz}$	
cis,trans-1	-62.2, q verbreitert	-67.0, q
	$J_{\text{FF}} 11.8 \text{ Hz}$	
cis,trans-2	-67.7, q	-62.3, q
	$J_{\text{FF}} 11.0 \text{ Hz}$	

11.6.2. trans-BTE und trans-Methylpropenylether

a. 161 mg (2.23 mmol) trans-Methylpropenylether (99 %) wurden mit 499 mg (2.33 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. im NMR-Rohr umgesetzt. Die zunächst orangefarbene Lösung war nach 3 d noch hellorange. Nach 25 d füllte man in ein Kölbchen um, spülte mit wenig Methylenchlorid mehrmals nach und rotierte ein, bis kein BTE-Geruch mehr wahrnehmbar war. Anschließende Destillation aus dem Kugelrohr ergab bei $85^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ 339 mg (53 %) farbloses Öl, dessen Isomeren-Zusammensetzung durch die Destillation unbeeinflusst und nach 3 Wochen bei Raumtemp. in Methylenchlorid unverändert war. Eine Produkt-Rückspaltung zu den Edukten war auch mit 2,3-Dimethylbutadien

Tab. 57. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des BTE mit Methylpropenylether (MP) bei Raumtemperatur; ^a NMR-Standard: 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78.2$

Reaktions- zeit	Umsatz %	% trans im BTE	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte	rel% Cyclobutane ³⁶					
					trans			cis		
				1:1	1:2	c-2	c-1	t-1	t-2	c-1 t-1 t-2 c-2
<u>trans-BTE (100 %) und trans-MP (99 %)</u>										
Umsetzung in 0.5 ml CH_2Cl_2 , 499 mg (2.33 mmol) trans-BTE und 161 mg (2.23 mmol) trans-MP										
25 d	79	99	58	85	15	5	1	39	35	(2) 13 - 5
Dest. Subst.			53			5	1	39	34	2 14 - 5
Umsetzung in 0.5 ml CH_2Cl_2 , 356 mg (1.66 mmol) trans-BTE und 109 mg (1.51 mmol) trans-MP										
13 d	48 ^a	99	32 ^a	81	19	4	1	37	37	(2) 15 - 4
<u>trans-BTE (100 %) und cis-MP (99.4 %)</u>										
Umsetzung in 0.5 ml CH_2Cl_2 , 497 mg (2.32 mmol) trans-BTE und 151 mg (2.09 mmol) cis-MP										
4 h	11	100	6	69	31	47	4	-	-	- - 49
3 d	87	98	65	85	15	47	4	-	-	- - 49
25 d	95	95	71	86	14	47	4	-	-	- - 49
Dest. Subst.			54			47	3	-	-	- - 50
Umsetzung in 0.5 ml CH_2Cl_2 , 361 mg (1.69 mmol) trans-BTE und 109 mg (1.51 mmol) cis-MP										
31 h	64 ^a	≥ 99	42 ^a	80	20	47	4	-	-	- - 49
14 d	70 ^a	97	61 ^a	87	13	49	3	-	-	- - 48

Fortsetzung Tab. 57

Reaktions- zeit	Umsatz %	% trans im BTE	% Ausbeute Cyclobutane	rel% Produkte	rel% Cyclobutane 36						
					trans			cis			
					1:1	1:2	c-2	c-1	t-1	t-2	c-2
<u>cis-BTE und trans-MP</u>											
Umsetzung von 453 mg (2.12 mmol) cis-BTE (99.3 %) mit 133 mg (1.84 mmol) trans-PM (99 %)											
4 h	12	1	12	≥ 99	-	-	-	-	2	1	97
3 d	87	26	-	≥ 99	-	-	1	1	1	3	89
25 d	92	93	91	≥ 99	-	-	1	1	2	3	89
Dest. Subst.			78		-	-	1	1	1	2	89
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 300 mg (1.40 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 88 mg (1.22 mmol) trans-MP (99.8 %)											
16 h	11 ^a	1	11 ^a	≥ 99	-	-	-	-	-	≤ 3	94
30 d	-	-	-	≥ 99	-	-	1	1	2	3	88
<u>cis-BTE und cis-MP (99.4 %)</u>											
Umsetzung von 596 mg (2.78 mmol) cis-BTE (99.3 %) mit 182 mg (2.52 mmol) cis-MP											
10 min	10	3	10	100	-	-	3	43	-	-	4
3 d	-	-	-	100	-	-	10	26	-	-	6
25 d	-	≥ 85	-	100	-	-	11	26	-	-	6
Dest. Subst.	-	-	71		-	-	10	25	-	-	7
Umsetzung in 0.5 ml CH ₂ Cl ₂ , 305 mg (1.42 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 85 mg (1.18 mmol) cis-MP											
11 h	7 ^a	1	7 ^a	100	-	-	3	49	-	-	2

nicht nachweisbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 1.2-1.7 (m; 4- CH_3 , 2.9-3.9 (m; 4-H), 3.54 und 3.59 (2s; OCH_3), 3.9-4.6 (m; 3-H). Die Zuordnung der Methoxy-Singulets - δ 3.54 für trans,trans-2 und 3.59 für trans,trans-1 - gründet sich auf die Isolierung von trans,trans-2 (s. unten) und die Interpretation der $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): die Produktanteile (Tab. 57) von trans,cis-2 (δ -64.6 und -71.7), trans,cis-1 (δ -65.0 und -70.3), trans,trans-1 (δ -65.5 und -66.0) und cis,trans-1 (δ -67.1) gründen sich auf freistehende Signale. Der Anteil von cis,trans-1 war nur im destillierten Material aus δ -62.5 durch Abziehen von cis,cis-1 (δ -62.5) zugänglich (δ (trans-BTE) -62.1 war sonst störend). Der einmal festgestellte Wert von 2 % wurde für die anderen Gemische angenommen und in Tab. 57 in Klammern gesetzt. Die Signalpaare von trans,trans-2 und cis,cis-2 überlappen teilweise (Abb. 42 a). Die Signale mit der geringsten Überlappung bei δ (CDCl_3) -68.7 (cis,cis-2) und -68.9 (trans,trans-2) dienten zur Berechnung. Dabei wird der cis,cis-2-Anteil unterschätzt, der Fehler kann 3 % betragen.

(GU 46/4) 5.630 mg Subst., 1.510 mg H_2O , 8.694 mg CO_2 ;
4.282 mg Subst., 0.375 ml N_2 bei 27°C und 724 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (286.2) Ber. C 41.97 H 2.82 N 9.79
Gef. C 42.14 H 3.00 N 9.49

1:2-Addukt im Rohprodukt $^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -54.6 und -68.4 (2q; J = 6.0 Hz; 2CF_3). Die Tieffeld-Signale dienten zur Produktberechnung.

b. (1RS,2RS,3SR,4RS)-Isomeres (36,trans,trans-2)

Aus dem destillierten Reaktionsgemisch erhielt man nach zweimaliger Kristallisation aus Chloroform bei -30°C 6 mg (1 %) trans,trans-2 als längliche, durchwachsene Prismen mit Schmp. $80-81^{\circ}\text{C}$ (geschlossen.). Zur Aufnahme nachfolgender NMR-Daten wurde 1mal umkristallisiertes, spektroskopisch reines Material verwendet. Das IR-Spektrum wurde mit 2mal umkristallisierter Substanz aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 1.47 (d, $J_{4-\text{CH}_3,4}$ = 6.8 Hz; 4- CH_3), 3.0-3.3 (m; 4-H), 3.53 (s; OCH_3), 4.01 (d, $J_{3,4}$ = 8.7 Hz; 3-H). (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung, Ausschnitt): δ = 3.12 (dq, $J_{3,4}$ = 8.7 Hz; $J_{4-\text{CH}_3,4}$ = 6.8 Hz; 4-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -67.9 und -69.0 (2q teilaufgelöst, J = 1.8 Hz; 2 CF_3). (CH_2Cl_2): Tab. 56.

IR (KBr): 2255 sschw (CN); 1260 sst, 1200 sst breit, 1175 sst (C-F); 1152 m, 1129 m (C-F/C-O); 1024 st (C-O); 983 m, 922 schw, 899 schw (Cyclobutan); 745 schw, 731 und 706 m scharf cm^{-1} (C-F def ?).

11.6.3. trans-BTE und cis-Methylpropenylether

151 mg (2.09 mmol) cis-Methylpropenylether (99.4 %) wurden mit 497 mg (2.32 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. im NMR-Rohr umgesetzt. Die zunächst orangerote Lösung war nach 8 d blaßgelb. Aufarbeitung nach 25 d wie unter 11.6.2a beschrieben ergab bei $50^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr 324 mg (54 %) farblo- ses Öl. Die Destillation hatte keinen Einfluß auf die Isome-

ren-Zusammensetzung, die auch nach 3 Wochen in Methylenchlorid bei Raumtemp. unverändert war. Eine Produkt-Rückspaltung zu den Edukten wurde im Versuch mit 2,3-Dimethylbutadien nicht nachgewiesen. Eine Kontrolllösung von cis-Methylpropenylether in Methylenchlorid war nach 3 d unverändert, nach 20 d teilweise zersetzt, jedoch ohne Anzeichen des trans-Isomeren (^1H -NMR-Analyse).

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): δ 1.39 (d, $J_{4-\text{CH}_3,4} = 7.5$ Hz; 4- CH_3), 3.54 (s; OCH_3), 4.53 (d verbreitert, $J_{3,4} = 10.0$ Hz; 3-H) für trans,cis-2; 1.48 (d, $J_{4-\text{CH}_3,4} = 7.2$ Hz; 4- CH_3), 3.54 (s; OCH_3), 4.38 (d verbreitert, $J_{3,4} = 9.0$ Hz; 3-H) für cis,cis-2; 3.1-3.6 (m; 4-H). Die Signale von trans,cis-2 und cis,cis-2 wurden durch Vergleich mit dem Spektrum unter 11.6.5 zugeordnet.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): zur Berechnung der Produktzusammensetzung (Tab. 57) wurden alle Signale verwendet (Tab. 56).

(GU 46/2) 5.620 mg Subst., 1.480 mg H_2O , 8.709 mg CO_2 ;

5.120 mg Subst., 0.451 ml N_2 bei 26°C und 722 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (286.2) Ber. C 41.97 H 2.82 N 9.79

Gef. C 42.29 H 2.95 N 9.55

1:2-Addukt im Rohprodukt ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -54.3$ und -69.5 (2q, $J = 7.6$ Hz; 2 CF_3); -54.8 und -70.7 (2q, $J = 6.9$ Hz; 2 CF_3).

Die Tieffeld-Signale dienen zur Produktberechnung.

11.6.4. cis-BTE und trans-Methylpropenylether

a. 133 mg (1.84 mmol) trans-Methylpropenylether (99 %) wurden mit 453 mg (2.12 mmol) cis-BTE (99.3 %) bei Raumtemp. im NMR-Rohr umgesetzt. Die zunächst orangerote Lösung war nach 8 d

blaßgelb. Die übliche Aufarbeitung nach 25 d lieferte bei 85°C/ 0.1 Torr 412 mg (78 %) farbloses Öl. Weder Destillation noch 3wöchiges Aufbewahren in Methylenchlorid bei Raumtemp. änderten das Isomerenverhältnis. Der Test auf Produktrückspaltung mit 2,3-Dimethylbutadien war negativ. In einem weiteren Test prüfte ich die Konfigurationsstabilität des cis-BTE in Gegenwart von abrotiertem Rohprodukt in Methylenchlorid. In 18 d erhöhte sich der trans-BTE-Anteil von 0.3 % auf 25 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): außer den Signalen von cis,trans-2 (s. unter b) waren erkennbar: $\delta = 1.3-1.6$ (m; 4- CH_3), 3.0-3.9 (m; 4-H), 3.59 (s; OCH_3), 4.1-4.5 (m; 3-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): die Produktanteile (Tab. 57) von trans,cis-2 (δ -64.5 und -71.5), trans,cis-1 (δ -64.8 und -70.1) und cis,trans-1 (δ -67.0) gründen sich auf freistehende Signale. Der Beitrag von cis,cis-2 und trans-trans-2 wurde wie unter 11.6.2 beschrieben berechnet. Der cis,trans-2-Anteil zu Beginn der Reaktion ergab sich aus dem Quartett bei δ -67.9 nach Abziehen von wenig trans,trans-2 (δ -67.8). Im destillierten Material störte trans-BTE (δ -62.1) nicht; cis,trans-2 erhielt man hier aus dem Signal bei δ -62.3 nach Abzug von cis,trans-1 (δ -62.5).

(GU 46/3) 4.382 mg Subst., 1.120 mg H_2O , 6.744 mg CO_2 ;
3.464 mg Subst., 0.304 ml N_2 bei 25°C und 725 Torr.
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (286.2) Ber. C 41.97 H 2.82 N 9.79
Gef. C 42.00 H 2.86 N 9.59

1:2-Addukt im Rohprodukt $^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -54.3$ (mc).

b. (1RS,2SR,3SR,4RS)-Isomeres (36,cis,trans-2)

Aus dem destillierten Reaktionsgemisch von 453 mg (2.12 mmol) cis-BTE mit 133 mg (1.84 mmol) trans-Methylpropenylether wurden bei 0°C ölige Kristalle abgetrennt, mit Filterpapier vom Öl befreit und zweimal aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt 87 mg (17 %) verwachsene Blättchen mit Schmp. 54.5-55°C (geschloss.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 1.47 (d, $J_{4-\text{CH}_3,4}$ = 6.6 Hz; 4- CH_3), 3.1-3.4 (m; 4-H), 3.60 (s; OCH_3), 4.16 (dq, $J_{3,4}$ = 9.7 Hz, $J_{3-\text{H},\text{CF}_3}$ = 7.1 Hz; 3-H). (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung, Ausschnitt): δ = 3.29 (dq, $J_{4-\text{CH}_3,4}$ = 6.6 Hz, $J_{3,4}$ = 9.7 Hz; 4-H), 4.16 (d, $J_{3,4}$ = 9.7 Hz; 3-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -62.5 (q verbreitert, J = 11.0 Hz; 2- CF_3), -67.9 (q, J = 11.0 Hz; 1- CF_3). (CH_2Cl_2): Tab. 56.

IR (KBr): 2246 sschw (CN); 1288 sst, 1257 st, 1230 bis 1175 sst breit (C-F); 1032 m (C-O); 979 m, 961 m, 914 schw, 897 schw (Cyclobutan); 755 und 731 m scharf cm^{-1} (C-F def ?).

11.6.5. cis-BTE und cis-Methylpropenylether

182 mg (2.52 mmol) cis-Methylpropenylether (99.4 %) wurden mit 596 mg (2.78 mmol) cis-BTE (99.3 %) bei Raumtemp. im NMR-Rohr umgesetzt. Die zunächst orangerote Lösung war nach 3 d gelb. Die Aufarbeitung durch Destillation bei 100°C/0.01 Torr ergab 515 mg (71 %) farbloses Öl. Das Isomerenverhältnis war nach Destillation und nach 3 Wochen in Methylenchlorid bei Raumtemp. unverändert; keine Produktrückspaltung.

Man prüfte die Konfigurationsstabilität des BTE in Gegenwart von abrotiertem Rohprodukt mit cis-BTE in Methylenchlorid. In 10 d wuchs der trans-BTE-Anteil von 0.3 % auf 29 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 1.48$ (d, $J_{4-\text{CH}_3,4} = 7.2$ Hz; 4- CH_3), 3.54 (s; OCH_3), 4.38 (d verbreitert, $J_{3,4} = 9.0$ Hz; 3-H) für cis,cis-2. Weitere Signale bei $\delta = 1.2\text{--}1.6$ (m; 3H, 4- CH_3), 3.1-3.9 (m; 4-H), 3.55 (s; OCH_3), 4.1-4.8 (m; 3-H); für cis,cis-2 vgl. unter 11.6.2; Zuordnungen durch Vergleich mit dortigen Spektren.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): die Produktanteile (Tab. 57) von trans,cis-2 (δ -64.5 und -71.5), trans,cis-1 (δ -64.8 und -70.2) und cis,cis-2 (δ -68.6) gründen sich auf freistehende Signale (Abb. 42). Den Beitrag von cis,trans-2 erhielt man aus dem überlagerten Quartett bei δ -67.7 nach Abzug von cis,cis-2 (δ -67.5). Zu Beginn der Reaktion verfälschte trans-BTE (δ -62.1) den Anteil von cis,cis-1 (δ -62.3), ein Fehler von 5 % ist möglich. Zur Berechnung wurde bei δ -62.3 der kleine überlagerte Beitrag des cis,trans-2 (δ -62.3) abgezogen; der Wert von 15 % des destillierten Materials wurde bei unvollständigen Umsätzen angenommen und in Tab. 57 durch Klammern gekennzeichnet.

(GU 46/1) 5.496 mg Subst., 1.430 mg H_2O , 8.465 mg CO_2 ;
4.216 mg Subst., 0.380 ml N_2 bei 25°C und 720 Torr.
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (286.2) Ber. C 41.97 H 2.82 N 9.79
Gef. C 42.03 H 2.91 N 9.78

11.7. Methylvinylsulfid

(1RS,2SR)-3-Methylthio-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (37)

11.7.1. Umsetzung mit trans-BTE

74 mg (1.00 mmol) Methylvinylsulfid wurden mit 234 mg (1.09 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. umgesetzt. Die anfänglich orange Reaktionslösung war nach 5 d blaßgelb.

Die quantitative ^{19}F -NMR-Analyse mit Trifluormethylbenzol ($\delta = -63.1$ in CH_2Cl_2) als Standard ergab 84 % Ausbeute, ohne daß Nebenprodukte sichtbar wurden. Die Isomeren-Zusammensetzung der Cyclobutane war auch nach 146 d unverändert. Nach Abrotieren von Lösungsmittel und überschüssigem BTE lieferte die Destillation bei $60^\circ\text{C}/0.001$ Torr 237 mg (82 %) farbloses Öl von unverändertem Isomeren-Verhältnis; wenig gelbes polymeres Material verblieb als Rückstand.

^1H -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 1.55$ (s; SCH_3), 1.8-2.4 (m; 4- H_2); 3.31 (mc; 3-H) für trans-2; 3.60 (mc; 3-H) für trans-1.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -67.1$ und -72.3 (2s; 2- CF_3 und 1- CF_3) für trans-1; -70.2 und -70.7 (2s; 1- CF_3 und 2- CF_3 , Zuordnung unsicher) für trans-2. Aus sämtlichen Signalen berechnete man ein 8:92-Verhältnis für trans-1 und trans-2.

(GU 38) 4.028 mg Subst., 0.750 mg H_2O , 5.553 mg CO_2 ;

2.520 mg Subst., 0.226 ml N_2 bei 24°C und 713 Torr.

$C_9H_6F_6N_2S$ (288.2) Ber. C 37.51 H 2.10 N 9.72
Gef. C 37.62 H 2.08 N 9.67

11.7.2. Umsetzung mit cis-BTE

154.2 mg (0.720 mmol) cis-BTE (99.4 %) und 46.2 mg (0.623 mmol) Methylvinylsulfid gaben im NMR-Rohr bei Raumtemp. eine orange Lösung die nach 11 h gelb war. Überschüssiges cis-BTE war vollständig zu trans-BTE isomerisiert; das Reaktionsprodukt enthielt weitgehend trans-1 und trans-2 wie unter 11.7.1 beschrieben, daneben wenig cis-1. Gleiches Resultat erhielt man mit 117 mg (0.547 mmol) cis-BTE (99.7 %) und 76 mg (1.02 mmol) wiederholt fraktioniertem Methylvinylsulfid in 0.5 ml Methylenchlorid im NMR-Rohr unter Argon bei Raumtemp.; cis-BTE isomerisierte bereits zu Anfang der Reaktion.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -63.5 (q verbreitert, J = 11.8 Hz; 2- CF_3) und -69.4 (q, J = 11.8 Hz; 1- CF_3); für 37, cis-1, trans-1 und trans-2 in Kap. 11.7.1.

11.8. Propylvinylsulfid

(1RS,2SR)-3-Propylthio-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (38)

115 mg (1.13 mmol) n-Propylvinylsulfid wurden mit 257 mg (1.20 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. umgesetzt. Die zunächst orange Reaktionslösung war nach 2 d blaßgelb.

Die quantitative ^{19}F -NMR-Analyse mit Trifluormethylbenzol

($\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -63.1$) als Standard ergab 90 % Ausbeute; Nebenprodukte zeigten sich dabei nicht. Die Isomeren-Zusammensetzung der Cyclobutane war auch nach 152 d unverändert. Nach Abrotieren der Lösung und Destillation bei $60^\circ\text{C}/0.03$ Torr erhielt man 292 mg (82 %) farbloses Öl von unverändertem Isomerenverhältnis und wenig gelben Rückstand.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 0.78$ (t verbreitert, $J = 7.1$ Hz; $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.1-1.5 (m; SCH_2CH_2), 1.9-2.5 (m; 4- H_2 und SCH_2); 3.65 (mc; 3-H) für trans-2; 3.83 (mc; 3-H) für trans-1.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -66.8$ und -72.4 (2s; 2- CF_3 und 1- CF_3) für trans-1; -70.1 und -70.8 (2s; 1- CF_3 und 2- CF_3 , Zuordnung unsicher) für trans-2. Aus sämtlichen Signalen berechnete man ein 11:89-Verhältnis von trans-1 und trans-2.

(GU 40) 5.605 mg Subst., 1.570 mg H_2O , 8.605 mg CO_2 ;

4.500 mg Subst., 0.358 ml N_2 bei 24°C und 713 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$ (316.3) Ber. C 41.78 H 3.19 N 8.86

Gef. C 41.90 H 3.13 N 8.58

11.9. Dimethylketendimethylacetal

(1RS,2RS)-3,3-Dimethoxy-4,4-dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitril (40,trans)

Zu 170 mg (0.79 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid wurden unter Argon 100 mg (0.86 mmol) Dimethylketendimethylacetal bei Raumtemp. gespritzt. Die orangerote Farbe des EDA-Komplexes war nach 59 min verschwunden. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Abziehen überschüssigen Ace-

tals im Ölpumpenvakuum ließ 260 mg (99 %) eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 151-152°C (geschlossen., sublimiert) zurück. Nach zweimaliger Umkristallisation in Pentan/Chloroform erhielt man 24 % kleine, durchwachsene Kristalle mit Schmp. 153-153.5°C (geschlossen.). In Methylenchlorid isomerisierte 40,trans auch in 11 d nicht, keine Rückspaltung zu den Edukten war mit 2,3-Dimethylbutadien nachweisbar.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.14 (s; 4- CH_3), 1.19 (q, J_{HF} = 2 Hz; 4- CH_3), 2.69 und 3.00 (2s; 2 OCH₃). (CDCl_3): δ = 1.56 (q; 4- CH_3), 1.57 (s; 4- CH_3), 3.45 und 3.56 (2s; 2 OCH₃).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -63.5 (mc; 1- CF_3), -63.7 (q teilaufgelöst, J = 1.6 Hz; 2- CF_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.29 MHz; ^1H -Breitband-Entkopplung): δ = 20.4 (q, J_{CF} = 3 Hz; 4- CH_3), 23.5 (s; 4- CH_3), 48.6 (q, J_{CF} = 30 Hz; C-1), 52.4 und 53.2 (2s; 2 OCH₃), 54.7 (s; C-4), 55.2 (1, J_{CF} = 32 Hz; 2 CN), 103.7 (s; C-3), 110.6 und 111.0 (2d, J_{CF} = 1.9 Hz 2.0 Hz; 2 CN), 120.8 (q, J_{CF} = 284 Hz; CF_3), 122.3 (q, J_{CF} = 285 Hz; CF_3).

(GU 7V) 4.563 mg Subst., 1.560 mg H_2O , 7.310 mg CO_2 ;

3.200 mg Subst., 0.255 ml N_2 bei 23°C und 722 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (330.2) Ber. C 43.65 H 3.66 N 8.48

Gef. C 43.72 H 3.83 N 8.71

Bei den Versuchen der Tab. 58 beziehen sich % Umsatz auf das Verschwinden des trans-BTE und % Cyclobutan auf die sterische Reinheit von 40,trans, nicht auf die Ausb.; die Nachweisgrenze für 40,cis betrug 0.4 %.

Tab. 58. ^{19}F -NMR-Analyse der Reaktionsgemische bei der Umsetzung des trans-BTE (100 %) mit Dimethylketendimethylacetal bei Raumtemp.; ^a EDA-Komplex Entfärbung

Reaktionszeit	% Umsatz	BTE % trans	% Cyclobutan <u>40</u> ,trans
Umsetzung in 0.5 ml Methylenchlorid, 170 mg (0.79 mmol) trans-BTE, 100 mg (0.86 mmol) Ketenacetal			
33 min	96	99.5	100
59 min ^a	100	-	100
Umsetzung in 1 ml Benzol, 166 mg (0.78 mmol) trans-BTE, 126 mg (1.08 mmol) Ketenacetal			
62 min	92	99.7	100
1.2 h	95	99.5	100
2.5 h ^a	100	-	100

(1RS,2SR)-3,3-Dimethoxy-4,4-dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitril (40,cis)

Zu 208 mg (1.79 mmol) Dimethylketendimethylacetal in 1 ml Methylenchlorid wurden unter Argon 342 mg (1.60 mmol) cis-BTE (99.5 %) bei Raumtemp. durch ein Septum gespritzt. Die orangefarbene Lösung verblaßte nahezu vollständig binnen 25 min. Das Lösungsmittel wurde abrotiert, überschüssige Ausgangssubstanz im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhielt 528 mg (100 %) eines farblosen reinen Feststoffes mit Schmp. 153-154°C (geschlossen, sublimiert). Versuche, reines 40,cis durch fraktionierte Kristallisation zu erhalten, waren erfolglos.

Tab. 59. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des cis-BTE mit Dimethylketen-
dimethylacetal (Überschuß) bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	BTE, trans-Gehalt %	μmol	cis:trans	Cyclobutane <u>40</u> μmol trans
a. 0.5 ml Methylenchlorid, 127 mg (0.59 mmol) cis-BTE (99.5 %), 90 mg (0.77 mmol) Ketenacetal					
18 min	94	18	6.4	91	9
47 min ^a	100	-		90	10
b. 0.5 ml Methylenchlorid, 55.5 mg (0.259 mmol) cis-BTE (99.7 %), 38.4 mg (0.331 mmol) Ketenacetal					
55 min	94	15	2.3	92	8
2.2 h	100	-		91	9
c. 1 ml Benzol, 189 mg (0.88 mmol) cis-BTE (99.5 %), 120 mg (1.03 mmol) Ketenacetal					
1 h	84	5	7.0	92	8
3.5 h	100	-		91	9
d. 0.5 ml Cyclohexan, 137 mg (0.64 mmol) cis-BTE (99.5 %), 96 mg (0.83 mmol) Ketenacetal					
1.3 h	95	16	5.1	94	6
2.9 h	99.6	22	0.6	94	6
4 h	100	-		94	6

^a EDA-Komplex-Entfärbung, Messung zu späterem Zeitpunkt

Tab. 60. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des cis-BTE (Überschuß) mit Dimethylketendimethylacetal in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	BTE, trans-Gehalt %	μmol	cis:trans	Cyclobutane 40 μmol
a. 0.5 ml CH_2Cl_2 , 166 mg (0.77 mmol) cis-BTE (99.5 %), 80 mg (0.69 mmol) Ketenacetal					
15 min	90	(13)	20	92	8
1.2 h	100	(25)	20	91	9
					50
					62
b. 0.5 ml CH_2Cl_2 , 191 mg (0.89 mmol) cis-BTE (99.5 %), 61 mg (0.52 mmol) Ketenacetal					
0.5 h ^a	100	(17)	63	93	7
					36
c. 1 ml CH_2Cl_2 , 39.3 mg (0.184 mmol) cis-BTE (99.7 %), 7.2 mg (0.062 mmol) Ketenacetal					
1 h ^a	100	8	10	94	6
					3.7
d. 0.5 ml CH_2Cl_2 , 89.7 mg (0.419 mmol) cis-BTE (99.7 %), 10.5 mg (0.090 mmol) Ketenacetal					
45 min	93	4	13	97	3
2.5 h	95	5	17	97	3
					2.5
					2.6
e. 0.5 ml CH_2Cl_2 , 110.3 mg (0.515 mmol) cis-BTE (99.7 %), 11.7 mg (0.101 mmol) Ketenacetal					
43 min	89	3	13	96	4
1.4 h	93	4	17	96	4
2.9 h	97	5	21	97	3
					3.6
					3.8
					2.9

^a EDA-Komplex-Entfärbung, Messung zu späterem Zeitpunkt

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.93$ (q, $J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz; 4-CH_3), 1.37 (s; 4CH_3), 2.68 und 2.98 (2s; 2OCH_3) für cis; für trans siehe dort. (CDCl_3): $\delta = 1.46$ (q; 4-CH_3), 1.68 (s; 4-CH_3), 3.45 und 3.56 (2s; 2OCH_3) für cis; für trans siehe dort.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -60.6$ bis -61.7 (m; 2CF_3) für cis, für trans s. oben. Alle Signale dienen zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses.

(GU 7V7) 5.119 mg Subst., 1.700 mg H_2O , 8.224 mg CO_2 ;

3.374 mg Subst., 0.255 ml N_2 bei 26°C und 729 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (330.2) Ber. C 43.65 H 3.66 N 8.48

Gef. C 43.84 H 3.72 N 8.26

Die Tab. 59 und 60 bieten eine Übersicht der Versuche mit cis-BTE. Bei den Versuchen mit überschüssigem cis-BTE (Tab. 60) wird das gebildete trans-BTE stärker verdünnt als bei den Versuchen mit überschüssigem Ketenacetal (Tab. 59); daher sind die Zahlen für den prozentualen trans-Anteil kleiner. Es wurde kein Standard bei der $^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse zugesetzt; % Umsatz BTE ist $100 \text{ (Cyclobutane } \underline{40}) / \text{BTE} - \text{Cyclobutane}$). Bei den Umsetzungen der Tab. 60 wurde eine langsame Isomerisierung des überschüssigen BTE nach Verbrauch des Ketenacetals beobachtet. Die in Klammern gesetzten Zahlenwerte für % trans-Gehalt im BTE sind wohl um ± 2 % überhöht.

Isomerisierung der Cyclobutane 40

Die zeitliche Änderung des Isomerenverhältnisses der Cyclobutane 40, cis und trans in Acetonitril wurde bei Raumtemp. im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bis zum Gleichgewicht verfolgt.

Tage	0	145	178	227	299	395
cis	41	12	8.5	8.5	8	7
trans	59	88	91.5	91.5	92	93

Erfolgloser Abfangversuch in Methanol

231 mg eines Gemisches von 10 % 40,trans und 90 % 40,cis wurden in 2 ml Methanol gelöst. Nach 127 d lagen trans und cis im 55:45-Verhältnis vor neben wenig anderen Produkten.

Erfolglose Umsetzung von 40 mit Dinitrophenylhydrazin

655 mg von 40,trans gelöst in 20 ml 96-proz. Ethanol vereinigte man mit 0.40 g Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konz. Schwefelsäure, 3 ml Wasser und 10 ml 96-proz. Ethanol. Auch nach 5 d war kein Niederschlag zu beobachten.

Bestimmung der Nachweisgrenze von 40,cis neben 40,trans

95.65 mg umkristallisiertes 40,trans mit Schmp. 153-153.5°C wurden in 0.5 ml Methylenchlorid im NMR-Rohr gelöst. Mit der Mikroliterspritze fügte man eine Lösung von 44.87 mg 40 (90 % cis + 10 % trans) in 1 ml Methylenchlorid zu; nach Zusatz von 10 µl, entsprechend 0.4 % 40,cis, wurde dieses erstmalig im ¹⁹F-NMR-Spektrum sichtbar. Weiterer cis-Zusatz bewirkte Signalvergrößerung.

Stabilität der Cyclobutane 40 in Methylenchlorid

In Methylenchlorid vollzog sich die Isomerisierung der Cyclobutane bei Raumtemp. sehr langsam, wie mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie festgestellt.

Tage	0	45	94
% cis	10	12	14

11.10. Methylketendimethylacetal

3,3-Dimethoxy-4-methyl-1,2-bis(trifluormethyl)-cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (42)

11.10.1. Umsetzung mit trans-BTE

Zu einer Lösung von 300 mg (1.40 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 107 mg (1.05 mmol) Methylketendimethylacetal gespritzt. Die rote Farbe des EDA-Komplexes verschwand augenblicklich. Im NMR-Versuch trat eine leichte Erwärmung der Lösung ein. Vorsichtiges Abrotieren ergab 324 mg (98 %) eines farblosen, teilkristallinen Öls. Anschließend leitete man 1 h lang Argon über das intensiv riechende Produkt, um etwaiges BTE zu entfernen; 309 mg (93 %) verblieben analysenrein. In einem weiteren Versuch mit 94 mg (0.439 mmol) trans-BTE und 203 mg (1.99 mmol) Ketenacetal in 0.5 ml Methylenchlorid (Tab. 61) setzte man 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol (δ -78.2) als ^{19}F -NMR-Standard nachträglich zu; die spektroskopische Ausbeute betrug 100 %.

Ölvakuum-Destillation lieferte reines Cycloaddukt, welches nunmehr 6 % 42,cis-2 enthielt. Die Cycloaddukte isomerisieren in Substanz bei mehrtäg. Aufbewahren bei Raumtemp. langsam, wobei auch teilweise Rückspaltung in die Ausgangskomponenten stattfindet (s. Kap. 11.10.3). In den bis 1 h betragenden Zeiten der ^{19}F -NMR-Messung änderte sich das Isomerenverhältnis trans-1/trans-2 = 73:27 nicht (Tab. 61).

Tab. 61. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des trans-BTE (100 %) mit Methylketendimethylacetal in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	BTE, % trans nach Reaktion	Ausbeute %	Cyclobutane <u>42</u> trans-1 : trans-2
Umsetzung in 4 ml, 300 mg (1.40 mmol) trans-BTE, 107 mg (1.05 mmol) Ketenacetal				
5-10 min	100	≥ 99.5	98 ^a	73.5 26.5
Umsetzung in 0.5 ml, 94 mg (0.439 mmol) trans-BTE, 203 mg (1.99 mmol) Ketenacetal				
5 min	100	-		73 27
14 min	100	-		72 28
1 h	100	-	100 ^b	73 27
Umsetzung in 0.5 ml, 33.2 mg (0.155 mmol) trans-BTE, 23.9 mg (0.234 mmol) Ketenacetal				
0.5 min	100	-		74 26
3.7 min	100	-		74 26

^a Abotrierte Substanz;

^b NMR-Standard: 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78,2$ ppm

Tab. 62. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des cis-BTE (99.4 %) mit Methylketendimethylacetal bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	Umsatz %	BTE, % trans-Gehalt	Ausbeute %	rel% Cyclobutane 42			
				cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
Umsetzung in 0.5 ml Cyclohexan, 27.8 mg (0.130 mmol) cis-BTE, 8.2 mg (0.080 mmol) Ketenacetal							
≈ 5 min	89	2		75	14	6	5
25.5 h	100	11		19	14	62	5
48 h	100	15		7	15	73	5
Umsetzung in 0.5 ml Cyclohexan, 31.0 mg (0.145 mmol) cis-BTE, 32.0 mg (0.313 mmol) Ketenacetal							
7 min	100	-		73	15	8	4
Umsetzung in 0.5 ml Methylenchlorid, 30.8 mg (0.144 mmol) cis-BTE, 21.8 mg (0.213 mmol) Ketenacetal							
0.3-2.5 min ^a	-	-	94 ^b	68	16	13	3
Umsetzung in 0.5 ml Methylenchlorid, 31.8 mg (0.149 mmol) cis-BTE, 26.2 mg (0.257 mmol) Ketenacetal							
1.2 min	100	-		68	16	13	3
Umsetzung in 0.5 ml Methylenchlorid, 136 mg (0.64 mmol) cis-BTE, 12.3 mg (0.120 mmol) Ketenacetal							
0 min (extrapol.)	-	-		72	16	9	3
0.9 min	100	0.4		69	15	14	2
3.6 min	100	0.5		59	17	21	3
6.4 min	100	0.5		52	16	29	3
9.1 min	100	0.7		46	16	35	3
11.9 min	100	0.8	100 ^c	40	16	41	3

Reaktionszeit	Umsatz %	BTE, % trans-Gehalt	Ausbeute %	rel% Cyclobutane 42			
				cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
Umsetzung in 0.5 ml Methylenchlorid, 32.1 mg (0.150 mmol) cis-BTE, 22.6 mg (0.221 mmol) Ketenacetal							
0 min (extrapol.)	-	-	-	72	16	9	3
0.9 min	100	-	-	69	16	12	3
3.6 min	100	-	-	61	17	19	3
8.3 min	100	-	-	52	16	29	3
16.9 min	100	-	-	35	17	45	3
33.6 min	100	-	-	18	16	63	3

^a Das FT-NMR stellt eine Summe von Spektren unterschiedlichen Umsatzgrades dar; ^b Analysenreine Substanz; ^c NMR-Standard: 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78.2$ ppm

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz): $\delta = 0.92$ (dq, $J = 7.1$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 1.9$ Hz; 4- CH_3), 2.62 und 3.16 (2s; 2 OCH_3) für trans-1; 0.98 (d, $J = 7.2$ Hz; 4- CH_3), 2.83 und 2.92 (2s; 2 OCH_3) für trans-2; 2.8-3.3 (m; 4-H). Das Spektrum einer frischen Reaktionslösung mit trans-BTE-Überschuß wurde sofort aufgenommen. Die Zuordnung basiert auf den unterschiedlichen Signalintensitäten.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -64.0$ (mc; 1- CF_3), -66.0 (s; 2- CF_3) für trans-1; -64.3 und -69.3 (2mc; 2- CF_3 und 1- CF_3) für trans-2. Die Nachweisgrenze von ≤ 1 % wurde aus der kleinsten Addukt-Menge von cis-2 geschätzt.

(42 A) 5.513 mg Subst., 1.560 mg H_2O , 8.464 mg CO_2 ;

4.150 mg Subst., 0.330 ml N_2 bei 25°C und 735 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (316.2) Ber. C 41.78 H 3.19 N 8.86

Gef. C 41.90 H 3.17 N 8.81

11.10.2. Umsetzung mit cis-BTE

Zu 30.8 mg (0.114 mmol) cis-BTE (99.4 %) in 0.5 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 21.8 mg (0.213 mmol) Methylketendimethylacetal unter Argon gespritzt. Die rote EDA-Komplex-Farbe verschwand augenblicklich. Vorsichtiges Abrotieren hinterließ 43 mg (94 %) farblosen, teilkristallinen Öls. In einem weiteren Versuch mit 136 mg (0.64 mmol) cis-BTE und 12.3 mg (0.120 mmol) Ketenacetal in 0.5 ml Methylenchlorid (Tab. 63) setzte man 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluormethylbenzol ($\delta -78.2$) als $^{19}\text{F-NMR}$ -Standard nachträglich zu; die spektroskopische Ausbeute betrug 100 %.

Die Isomerisierung der cis-Addukte in Methylenchlorid hatte

nach 4 min 8 % erreicht. Erst eine Extrapolation der Isomerenverhältnisse auf die Zeit $t = 0$ zeigt die wahren Diastereomerenanteile bei Reaktionsabschluß (Tab. 62 und Abb. 25a).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz): $\delta = 0.8-1.2$ (m; 4- CH_3); 2.8-3.3 (m; 4-H) für alle Isomeren; 2.69 und 3.21 (2s; 2 OCH_3) für cis-2; 2.90 und 2.93 (2s; 2 OCH_3) für cis-1; trans-1 und trans-2 vgl.

11.10.1. Man ließ eigens im NMR-Rohr mit überschüssigem cis-BTE reagieren und nahm das Spektrum sofort auf. Die Zuordnung gründet sich auf die unterschiedlichen Signalintensitäten.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -61.5$ und -62.5 (2q verbreitert, $J = 11.5$ Hz; 1- CF_3 und 2- CF_3 , Zuordnung unsicher) für cis-1; -62.9 und -67.5 (2q, $J = 12.2$ Hz; 2- CF_3 und 1- CF_3) für cis-2; für trans-1 und trans-2 vgl. unter 11.10.1. Folgende Signale dienten zur Berechnung der Produkt-Zusammensetzung: -61.5 , -67.5 und sämtliche Signale von trans-1, trans-2.

(42 C) 3.911 mg Subst., 1.200 mg H_2O , 6.062 mg CO_2 ;

3.531 mg Subst., 0.290 ml N_2 bei 24°C und 718 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (316.2) Ber. C 41.78 H 3.19 N 8.86

Gef. C 42.30 H 3.43 N 8.92

11.10.3. Rückspaltung der Cycloaddukte 42

87 mg (0.275 mmol) reines 42 wurden in 0.5 ml Methylenchlorid gelöst und 160 mg (1.95 mmol) 2,3-Dimethylbutadien dazugespritzt. Nach 11 d bei Raumtemp. enthielt die Lösung laut $^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse mit 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol (δ -78.0) 0.068 mmol (25 %) 3,4-Dimehtyl-1,6-bis(Trifluormethyl)-3-cyclohexen-1,6-dicarbonitril neben 0.210 mmol (75 %) 42.

Die Rückspaltung der reinen Cycloaddukte wurde auch mit destilliertem Material, vorwiegend trans-Cyclobutanen, in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemp. untersucht (Tab. 31).

11.10.4. Isomerisierung der Cyclobutane 42

Die Äquilibration eines cis-Cycloaddukt-Gemisches in 0.5 ml Methylenchlorid unter Argon bei Raumtemp. wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum verfolgt (Abb. 25b, Tab. 63). Man verwendete dazu ein Reaktionsgemisch aus 31.8 mg (0.149 mmol) cis-BTE und 26.2 mg (0.257 mmol) Methylketendimethylacetal. Nach 41 d traten Zersetzungsprodukte und zunehmende Mengen BTE auf.

Tab. 63. Isomerisierung der Cyclobutane 42 aus cis-BTE in Methylenchlorid bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	% Cyclobutane <u>42</u>			
	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2
0	72	16	9	3
2 h	11	15	70	4
7 h	-	16	78	6
21 d	-	15	43	42
26 d	-	17	38	45
32 d	-	18	35	47
41 d	-	20	30	50
116 d	-	27	7	66
316 d	-	29	-	71

3,4-Dicyan-5,5,5-trifluor-2-methyl-3-(trifluormethyl)
valeriansäure-methylester (43)

108 mg (0.342 mmol) destilliertes trans-Cycloaddukt 42 löste man in 0.5 ml (D_3)-Acetonitril. Zunächst wurde Rückspaltung und Isomerisierung der Cycloaddukte im ^{19}F -NMR festgestellt. Erst nach 12 d bei Raumtemp. waren geringfügige Zersetzungsprodukte, nach 41 d ein Vielkomponenten-Gemisch zu beobachten. Aus dem Kugelrohr gingen bei $70^\circ\text{C}/0.02$ Torr 58 mg (56 %) eines intensiv riechenden, farblosen Öls über; 7 mg Destillationsrückstand. Das Öl erwies sich trotz sorgfältiger Redestillation als nicht analysenrein (C +0.8 %). Die Herkunft der für die Bildung von 43 erforderlichen Wasserspur ist unklar. ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektrum sprechen für ein 1:1-Verhältnis zweier Diastereomere.

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 1.69 und 1.71 (2d verbreitert, $J_{2-\text{CH}_3, 2} = 7.0$ Hz; 2- CH_3), 3.2-3.6 (m; 2-H), 3.84 und 3.87 (2s; 2 OCH_3), 4.85 und 5.03 (2q, $^3J_{\text{HF}} = 8.0$ Hz; 4-H). Zersetzung mit CH_3OD verhinderte eine Aussage zum H/D-Austausch.

^{19}F -NMR (CD_3CN): δ = -61.7 und -62.2 (von 2dq 5 Signale zu sehen, $J = 8.5$ Hz; 4- CF_3), -63.5 und -64.5 (2a verbreitert, $J = 8.5$ Hz; 3- CF_3) für zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1.

MS (70eV, 140°C): m/e = 302 (≤ 1 %, M^+), 282 (26 %, $\text{M} - \text{MF}$), 251 (30 %, 282 - OCH_3), 223 (22 %, 282 - CO_2CH_3), 214 (10 %, $\text{M} - \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$, McLAFFERTY-Umlagerung), 213 (68 %, 282 - CF_3), 196 (28 %, 282 - $\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 88 (5 %, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$), 87 (13 %, $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 69 (39 %, CF_3), 59 (100 %, CO_2CH_3).

IR (Film): 2240 sschw (CN); 1740 st (C=O); 1325 m breit, 1260 st, 1206 sst breit (C-F); 1160 und 1140 st cm^{-1} (C-F/C-O).

(42 E) 5.378 mg Subst., 1.400 mg H_2O , 7.993 mg CO_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (302.2) Ber. C 39.75 H 2.67

Gef. C 40.55 H 2.91

11.11. Ketendiethylacetal

3,3-Diethoxy-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (45)

11.11.1. Umsetzung mit trans- und cis-BTE

Zu 239 mg (1.12 mmol) trans-BTE (100 %) in 1 ml Methylenchlorid wurden unter Argon 143 mg (1.23 mmol) Ketendiethylacetal bei Raumtemp. gespritzt. Eine Färbung wurde dabei nicht wahrgenommen, wohl aber eine leichte Erwärmung der Reaktionslösung. Führt man hingegen die Reaktion bei -30°C durch, so war eine hellrote EDA-Komplex-Farbe kurzfristig zu beobachten. Nach Einrotieren der farblosen Lösung erhielt man durch Kugelrohr-Destillation bei $50^\circ\text{C}/0.001$ Torr 313 mg (85 %) eines farblosen Öls, das sich an der Luft rötlich färbte. In der Reaktionslösung war das Material bei Raumtemp. etwa eine Stunde haltbar. Das Isomerenverhältnis war nach 2 d trotz teilweiser Zersetzung unverändert. Die analoge Umsetzung des cis-BTE (99.5 %) führte unter Erwärmung zum gleichen Isomerengemisch von 45 (Tab. 64). Die Ausbeuten in der Tab. 64 beziehen sich auf das eingesetzte BTE. Die Reaktionen waren abgelaufen; das überschüssige Ketenacetal unterlag der Polymerisation und war bei den angegebenen BTE-Um-

Tab. 64. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des BTE mit Ketendiethylacetal bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	% BTE (% trans-Gehalt)	Ausbeute %	Cyclobutane 45 trans : cis
<u>trans-BTE (110 %)</u>			
0.5 ml Methylenchlorid, 42.2 mg (0.197 mmol)	trans-BTE, 24.4 mg (0.210 mmol)	Ketenacetal	
10 min	4 (≥ 99)	96	88 12
2 d (teilweise Zers.)			88.5 11.5
0.5 ml Methylenchlorid, 44.5 mg (0.208 mmol)	trans-BTE, 20.7 mg (0.178 mmol)	Ketenacetal	
15 min	10 (97)	90	88 12
0.5 ml (D_6)-Benzol, 36.9 mg (0.172 mmol)	trans-BTE, 23.1 mg (0.199 mmol)	Ketenacetal	
6 min	-	100	89.5 10.5
0.5 ml (D_6)-Benzol, 64.8 mg (0.303 mmol)	trans-BTE, 25.7 mg (0.221 mmol)	Ketenacetal	
60 min	7 (96)	93	88 12
1 d (teilweise Zers.)	(94)		89 11
<u>cis-BTE (99.5 %)</u>			
0.5 ml Methylenchlorid, 33.8 mg (0.158 mmol)	cis-BTE, 22.7 mg (0.195 mmol)	Ketenacetal	
25 min	-	100	87 13
0.5 ml (D_6)-Benzol, 34.8 mg (0.163 mmol)	cis-BTE, 22.7 mg (0.195 mmol)	Ketenacetal	
20 min	-	100	87 13

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.7-1.1 (m; 2 OCH_2CH_3), 2.34 (s mit Feinstruktur; 4- H_2), 2.8-3.6 (m; 2 OCH_2CH_3). (CDCl_3): δ = 1.30 (t verbreitert, J = 7.0 Hz; 2 OCH_2CH_3), 3.04 (s verbreitert; 4- H_2), 3.4-4.0 (m; 2 OCH_2CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -63.3 und -68.6 (2q, J = 12.5 Hz; 2- CF_3 und 1- CF_3) für cis; -65.1 und -70.2 (2s verbreitert; 2- CF_3 und 1- CF_3) für trans. Sämtliche Signale wurden zur Berechnung der Isomeren-Zusammensetzung herangezogen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ^1H -Breitband-Entkopplung; 0°C): δ = 14.4 (s; 2 OCH_2CH_3), 39.2 (s; C-4), 40.7 (q, J_{CF} = 40 Hz; C-1), 58.1 (q, J_{CF} = 35 Hz; C-2), 59.7 (s; 2 OCH_2CH_3), 98.8 (s; C-3), 109.6 (d, J_{CF} = 1.8 Hz; CN), 112.0 (d, J_{CF} = 1.6 Hz; CN), 120.6 (q, J_{CF} = 284 Hz; CF_3), 121.8 (q, J_{CF} = 283 Hz; CF_3). Die Zuordnungen wurden durch ^1H -Teilentkopplung verifiziert. Nur die Signale des einen trans-Cycloadduktes waren erkennbar. Das Spektrum einer eigens hergestellten Reaktionslösung wurde sofort aufgenommen.

(GU 6V) 7.454 mg Subst., 2.430 mg H_2O , 11.930 CO_2 ;

3.253 mg Subst., 0.250 ml N_2 bei 25°C und 728 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (330.2) Ber. C 43.65 H 3.66 N 8.48

Gef. C 43.68 H 3.65 N 8.43

11.11.2. Rückspaltung der Cycloaddukte 45

Zu 298 mg (0.90 mmol) frisch destilliertes Cycloaddukt 45 in 1 ml Methylenchlorid wurden 180 mg (2.50 mmol) Ethylvinylether gespritzt. Nach 11 d bei Raumtemp. wurde abrotiert. Zweifache Destillation bei $80^\circ\text{C}/0.02$ Torr ergab 152 mg eines farblosen

Öls, das in Lösung alsbald rötlich wurde. Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigte neben wenig Ethylvinylether-Cycloaddukt 22 andere nicht identifizierte Produkte.

3,4-Dicyan-5,5,5-trifluor-3-(trifluormethyl)valeriansäure-methylester (47)

In 0.5 ml Methanol wurden 40 mg (0.12 mmol) Cycloaddukt 45 bei Raumtemp. gelöst. Die ^{19}F -NMR-Analyse nach 5 min zeigte nur die isochronen Signale von 48/47 (keine Unterscheidungsmöglichkeit, vgl. unter 48). Aus einen präparativen Ansatz mit 497 mg (1.50 mmol) 45 in 4 ml Methanol destillierte man bei 60°C/0.15 Torr nach 16 d bei Raumtemp. 250 mg (58 %) 47, ein teilkristallines, intensiv riechendes, farbloses Öl. Das gleiche spektroskopische Produkt erhält man aus 44 in Methanol nach 3 min.

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 3.2-3.3 (m; 2- H_2); 3.80 (s; OCH_3), 5.09 (q, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ = 7.4 Hz; 4-H) für 47b; 3.82 (s; OCH_3), 5.16 (q, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ = 7.9 Hz; 4-H) für 47a. Die 4-H werden mit CH_3OD langsam ausgetauscht.

^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = -62.7 (quint., J = 7.6 Hz; 4- CF_3), -69.2 (q, J = 7.7 Hz; 3- CF_3 für 47b; -63.4 (quint., J = 8.0 Hz; 4- CF_3), -69.6 (q, J = 8.1 Hz; 3- CF_3) für 47a. Aus den Tieffeld-Signalen ermittelt man ein 63:37-Verhältnis von 47a und 47b.

IR (Film): 2255 sschw (CN); 1740 st (C=O); 1325 m breit, 1255 st, 1195 sst breit (C-F); 1145 st (C-F/C-O); 1107 m cm^{-1} (C-O).

(6VM) 6.320 mg Subst., 1.280 mg H_2O , 8.735 mg CO_2 ;

3.114 mg Subst., 0.276 ml N_2 bei 25°C und 726 Torr.

$C_9H_6F_6N_2O_2$ (288.1) Ber. C 37.52 H 2.10 N 9.72

Gef. C 37.72 H 2.27 N 9.70

Ethylester (48)

114.2 mg (0.533 mmol) cis-BTE (99.4 %) in 0.5 ml (D_6)-Benzol wurden mit 60.9 mg (0.524 mmol) Ketendiethylacetal umgesetzt und 9 Monate bei Raumtemp. belassen. Nach Abrotieren von Lösungsmittel und BTE-Überschuß ergab die Kugelrohr-Destillation bei 80°C/0.2 Torr 115 mg (72 %) 48 als intensiv riechendes, farbloses Öl. Analog erhielt man aus 42.2 mg (0.197 mmol) trans-BTE (100 %) und 24.4 mg (0.210 mmol) Ketendiethylacetal in 0.5 ml Methylenchlorid nach 5 Monaten 41 mg (69 %) 48 (4 mg Rückstand) bei 65°C/0.01 Torr.

^1H -NMR ($CDCl_3$, 80 MHz): δ = 1.32 (mc; 3H, OCH_2CH_3), 3.1-3.3 (m; 2-H₂), 4.1-4.5 (m; OCH_2CH_3); 5.09 (q, $^3J_{HF}$ = 7.5 Hz; 4-H) für 48b; 5.16 (q, $^3J_{HF}$ = 7.9 Hz; 4-H) für 48a. Die 4-H werden mit CH_3OD langsam ausgetauscht.

^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = -62.7 (dq als quint., J = 7.6 Hz; 4- CF_3), -69.2 (q, J = 7.7 Hz; 3- CF_3) für 48b; -63.5 (dq als quint., J = 8.0 Hz; 4- CF_3), -69.6 (q, J = 8.3 Hz; 3- CF_3) für 48a. Aus den Tieffeld-Signalen ermittelt man ein Isomerenverhältnis 48a:48b = 70:30.

IR (Film): 2250 sschw (CN); 1740 st (C=O), 1330 m, 1257 st, 1200 sst breit (C-F); 1159 st (C-F/C-O); 1106 m cm^{-1} (C-O).

(GU 62) 4.860 mg Subst., 1.190 mg H_2O , 7.152 mg CO_2 ;

2.670 mg Subst., 0.230 ml N_2 bei 25°C und 731 Torr.

$C_{10}H_8F_6N_2O_2$ (302.2) Ber. C 39.75 H 2.67 N 9.27
Gef. C 40.16 H 2.74 N 9.49

11.12. Ketendimethylacetal

3,3-Dimethoxy-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbo-
nitrile (44)

Zu 98 mg (0.458 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid wurden unter Argon 106 mg (1.20 mmol) Ketendimethylacetal bei Raumtemp. gespritzt. Die ^{19}F -NMR-Analyse ließ keine anderen Signale als die von 44, trans und cis erkennen. Nach 50 min wurde einrotiert. Kugelrohr-Destillation bei 60°C/0.015 Torr lieferte 150 mg (108 %) farblosen Öls, das trotz erneuter Destillation nicht analysenrein zu erhalten war. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des destillierten Materials war unverändert. Das ^1H -NMR-Spektrum hingegen zeigte Verunreinigungen im OCH_3 -Bereich.

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.05 (s; 4- H_2), 3.39 und 3.46 (2s; 2 OCH_3).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -63.3 und -68.5 (2q, J = 12.5 Hz; 2- CF_3 und 1- CF_3) für cis; -65.3 und -70.3 (2s; 2- CF_3 und 1- CF_3) für trans. Aus den Integralen errechnet man vor und nach Destillation ein cis:trans-Verhältnis von 11:89.

(GU 431) 4.356 mg Subst., 1.220 mg H_2O , 6.534 mg CO_2 ;

1.543 mg Subst., 0.132 ml N_2 bei 25°C und 716 Torr.

$C_{10}H_8F_6N_2O_2$ (302.2) Ber. C 39.75 H 2.67 N 9.27
Gef. C 40.93 H 3.13 N 9.23

11.13. Ketendiethyldithioacetal

3,3-Bis(ethylthio)-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitrile (46)

11.13.1. Umsetzung mit trans-BTE

109 mg (0.509 mmol) trans-TE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid wurden unter Argon mit 92 mg (0.62 mmol) Ketendiethyldithioacetal bei Raumtemp. umgesetzt. Die orange EDA-Komplex-Farbe verschwand unter leichter Erwärmung rasch. Abrotieren der blaßgelben Lösung und Kugelrohr-Destillation bei 75°C/0.2 Torr führten zu 177 mg (96 %) 46 als farbloses, blaßgelbes Öl, das nach längerem Aufbewahren orange wird. Die ¹⁹F-NMR-Analyse zeigte einzig 46,trans als Primärprodukt, das bei Destillation oder langsam bei Raumtemp. in ein Gemisch mit wenig 46,cis überging; nach 6 d bei -30° wurde 95:5 gemessen (Tab. 65).

Auch hier unterlag das Ketendithioacetal der Polymerisation in Konkurrenz zur Cycloaddition. Bei den Versuchen in Tab. 65 bezieht sich die Spalte % Ausbeute auf das umgesetzte BTE, sofern nicht ein NMR-Standard angegeben; der Überschuß des Dithioacetals war Veränderungen anheimgefallen.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.31 (mc; 2 SCH₂CH₃), 2.5-2.9 (m; 2 SCH₂CH₃), 3.01 (s verbreitert; 4-H₂) für trans.

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -63.0 und -69.9 (2q, J = 1.6 Hz; 2-CF₃ und 1-CF₃) für trans. Die Erfassungsgrenze von ≤ 2 % 46,cis wurde anhand der kleinsten gemessenen cis-Menge geschätzt.

Tab. 65. ^{19}F -NMR-Analyse der Produktverhältnisse bei der Umsetzung des BTE mit Ketendiethyldithioacetal in 0.5 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur

Reaktionszeit	% BTE (% trans-Gehalt)	Ausbeute %	Cyclobutane $\frac{46}{\text{trans : cis}}$
<u>trans-BTE (100 %)</u>			
124 mg (0.579 mmol) trans-BTE und 92 mg (0.62 mmol) Ketendiethioacetal			
1.5 h	1 (≥ 99)	99	95 5
109 mg (0.509 mmol) trans-BTE und 92 mg (0.62 mmol) Ketendiethioacetal			
2 min	-		100 -
6 d (-30°C)	Spur	98 ^a	95 5
<u>cis-BTE (99.5 %)</u>			
116 mg (0.542 mmol) cis-BTE und 82 mg (0.55 mmol) Ketendiethioacetal			
2 min	1 (≈ 30)	99	13 87
5 d nach Destill.	(≥ 99)	91	89 11
127 mg (0.593 mmol) cis-BTE und 112 mg (0.75 mmol) Ketendiethioacetal			
0.9 min	-		13 87
19 min	-	100 ^b	30 70

^a NMR-Standard Fluorbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -113.7$; ^b NMR-Standard 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -78.2$

11.13.2. Umsetzung mit cis-BTE

116 mg (0.544 mmol) cis-BTE (44.5 %) in 2.5 ml methylenchlorid wurden unter Argon mit 51 mg (0.55 mmol) Ketendieoxydithioacetal bei Raumtemp. umgesetzt. Die vorübergehende orange Lösung erwärmte sich leicht und wechselte rasch nach Blaufärbung. Kugelrohr-Destillation bei 70°C/0.15 Torr ergab 116 mg (47 %) analysenreines, hellgelbes Öl 46 das bei Raumtemp. langsam orange wurde. Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigte nach 5 d (Vac. 0.1 Torr) abgespaltenes BTE und cis:trans = 11:89, neben wenig anderen Produkten.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -61.8 und -68.4 (2q, J = 14.4 Hz; 2- CF_3 und 1- CF_3) für cis; für trans vgl. oben. Sämtliche Signale dienten der Berechnung der Produkt-Zusammensetzung.

(GU 8V3) 5.806 mg Subst., 1.820 mg H_2O , 8.560 mg CO_2 ;

4.554 mg Subst., 0.314 ml N_2 bei 24°C und 725 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (362.3) Ber. C 39.78 H 3.34 N 7.73

Gef. C 40.23 H 3.51 N 7.56

5,5-Bis(oxocyclopent-1-en-1-yl)-1,1,1-trifluor-3-(trifluoromethyl)-4-penten-2,3-dicarbonitril (49)

229 mg (0.62 mmol) trans-BTE (100 %) wurden mit 194 mg (0.62 mmol) Ketendieoxydithioacetal in 5 ml Acetonitril bei Raumtemp. umgesetzt. Die orange EDA-Komplex-Farbe verblasste schnell zu gelb. Abrotieren nach 30 d und Kugelrohr-Destillation bei 85°C/0.12 Torr führten zu 181 mg (47 %) glasartigem Öl. Das Diastereomeren-Verhältnis von (E) änderte sich bei der Destillation, um zuletzt die konstante Relation von 59 % 49a zu 41 % 49b zu erreichen.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.87$ und 0.99 (2t, $J = 7.0$ Hz; 2 SCH_2CH_3), 2.0-2.8 (m; 2 SCH_2CH_3); 3.78 (q, $^3J_{\text{HF}} = 6.7$ Hz; 2-H) für 49b; 4.60 (q, $^3J_{\text{HF}} = 7.2$ Hz; 2-H) für 49a; 5.60 (mc; 4-H). Aus den 2-H-Integralen berechnete man ein Isomerenverhältnis von 57 % 49a zu 43 % 49b.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -62.3$ (dq, $J = 4.2$ Hz, $J_{\text{FH}} = 6.9$ Hz; 2- CF_3), -70.0 (q, $J = 4.2$ Hz; 2- CF_3) für 49b; -63.2 (quint., $J = 7.0$ Hz; 2- CF_3), -70.1 (q, $J = 7.0$ Hz; 3- CF_3) für 49a. aus den Tieffeld-Signalen berechnete man 59 % 49a und 41 % 49b.

MS (70eV, 100°C): $m/e = 362$ (≤ 1 %, M^+), 344 (9 %, $\text{M} - \text{HF}$), 343 (14 %, $\text{M} - \text{HF}$), 342 (100 %, $\text{M} - \text{HF}$), 314 (34 %, 342 - C_2H_4 , vermutlich McLAFFERTY-Umlagerung), 313 (53 %, 342 - C_2H_5), 281 (34 %, 342 - SC_2H_5), 273 (72 %, 342 - CF_3), 253 (43 %, 342 - SC_4H_9), 226 (43 %), 217 (29 %), 183 (36 %), 164 (40 %), 147 (10 %, $\text{HC}=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$), 89 (15 %, SC_4H_9), 69 (10 %, CF_3), 61 (34 %, SC_2H_5).

IR (Film): 1582 m (Ketendithioacetal-C=C); 1342 st, 1233 und 1159 sst breit, 1122 st cm^{-1} (C-F).

(GU 8V) 4.757 mg Subst., 1.450 mg H_2O , 7.006 mg CO_2 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (362.3) Ber. C 39.78 H 3.34

Gef. C 40.19 H 3.41

Erfolglose Umsetzung mit Dimethylketendimethyldithiomercaptal

191 mg (0.89 mmol) trans-BTE (100 %) lösten sich bei Raumtemp. langsam mit tiefroter Farbe in 403 mg (2.72 mmol) Dimethylketendimethyldithioacetal. Nach 30 d war der Umsatz laut $^{19}\text{F-NMR}$ -

Analyse nur geringfügig. Beim weiteren Aufbewahren verwandelte sich das System zunehmend in ein dunkles, nach BTE riechendes Harz.

12. 1:2-Addukte der Vinylether

12.1. Methylvinylether

2,8-Dimethoxy-4,5-bis(trifluormethyl)-1-azabicyclo[4.2.0]-oct-5-en-4-carbonitrile (51)

12.1.1. Umsetzung mit trans-BTE

11.89 g (205 mmol) Methylvinylether wurden bei -78°C unter Argon in ein 25 ml Kölbchen einkondensiert und verschlossen gewogen. Sodann wurde eine Lösung von 470 mg (2.20 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid unter Argon bei $+10^{\circ}\text{C}$ zum magnetgerührten Vinylether gespritzt. Lösungsrückstände wurden mit 0.2 ml Methylenchlorid nachgespült. Man ließ die druckfest verschlossene gelbe Lösung bei Raumtemp. reagieren. Nach 20 h war die EDA-Komplex-Farbe verschwunden. Abdampfen des überschüssigen Vinylethers und Abrotieren des Lösungsmittels ergab 663 mg farblosen, öligen Kristallbrei, den man der ^{19}F -NMR-Analyse in CH_2Cl_2 unterzog (Tab. 66). Die Aufarbeitung durch Kugelrohr-Destillation lieferte bei $60^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr 216 mg (36 %) Cyclobutane 21, ferner bei $90^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr 33 mg eines Gemisches aus 21 und 51. Bei $115-135^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr gingen 359 mg (49 %) 1:2-Addukte 51 als farbloses Öl über. Das Material zersetzte sich langsam an der Luft unter Orangefärbung. Nachfolgende Daten wurden rasch gesammelt, zwischenzeitlich bei -30°C aufbewahrt.

Tab. 66. ^{19}F -NMR-Analyse der Produkte aus der Umsetzung des BTE (2.20 mmol trans bzw. 203 mmol cis) in Methylvinylether (205 mmol bzw. 243 mmol) bei Raumtemperatur; NMR-Standard: Fluorbenzol
 $(\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -113.7)$

	<u>Cyclobutane 21</u>				<u>Azabicyclooctene 51</u>	
	cis-1	cis-2	trans-1	trans-2	cis-a	trans-b
<u>trans-BTE (100 %)</u>						
Gemisch vor Destillation						
Molverhältnisse insgesamt (% rel)	1	14	19	9	2	1
desgl., für 21 und 51 getrennt	1	32	45	22	3	1
Gesamtausbeute mit Standard (und % rel)		41 (43)			53 (57)	
Molverhältnis 51 nach Destillation (% rel)					2	1
					69	28
<u>cis-BTE (99.3 %)</u>						
Gemisch vor Destillation						
Molverhältnisse insgesamt (% rel)	33	3	1	30	19	11
desgl., für 21 und 51 getrennt	50	4	1	45	58	32
Gesamtausbeute mit Standard (und % rel)		64 (67)			32 (33)	
Molverhältnis 51 nach Destillation (% rel)					57	33
					5	5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 2.2-2.8 (m; 3- H_2), 3.0-3.4 (m; 7- H_2); 3.39 (s; OCH_3) für cis-a; 3.40 (s; OCH_3) für cis-b; 3.42 und 3.52 (2s; 2 OCH_3), 4.59 (mc; 2-H), 5.39 (mc; 8-H) für trans-a; 3.44 und 3.46 (2s; 2 OCH_3), 4.47 (mc; 2-H), 5.15 (mc; 8-H) für trans-b. Nicht aufgeführte Signale waren durch Überlappung verdeckt. Der Zuordnung liegt Vergleich mit Kap. 11.1.2 und mit den Reinisomeren zugrunde.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): Spektren der Verbindungen trans-a, cis-a siehe dort. δ = -56.1 (q verbreitert, J = 8.5 Hz; 5- CF_3), -72.0 (q, J = 8.5 Hz; 4- CF_3) für trans-b; -56.2 (q überdeckt; 5- CF_3), -70.5 (dq, J = 6.6 Hz, J_{FH} = 1.1 Hz; 4- CF_3) für cis-b. Im Gemisch 51 aus cis-BTE waren die 5- CF_3 -Signale von trans-b, cis-a und cis-b überlagert. (CDCl_3): δ = -56.3 (q verbreitert, 5- CF_3), -72.3 (q, 4- CF_3) für trans-b; -56.6 (q überlagert, J = 6.6 Hz; 5- CF_3), -70.9 (dq, 4- CF_3) für cis-b; -57.4 (ddq teilaufgelöst; 5- CF_3), -72.9 (q; 4- CF_3) für trans-a; -56.6 (tq; 5- CF_3), -71.7 (q; 4- CF_3) für cis-a. Im Gemisch 51 aus trans-BTE waren die 5- CF_3 -Signale von cis-a und cis-b überdeckt. Die Isomerenanteile wurden aus den Hochfeld-Resonanzen ermittelt. Den Signalbeitrag von cis-b bei -70.9 im Rohgemisch errechnete man durch Subtraktion des störenden Signals von 21, trans-2.

(GU 12 At) 7.054 mg Subst., 2.290 mg H_2O , 11.324 mg CO_2 :

3.169 mg Subst., 0.245 ml N_2 bei 25°C und 723 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (330.2) Ber. C 43.65 H 3.66 N 8.48

Gef. C 43.81 H 3.63 N 8.62

(2RS,4RS,6RS)-Form (51,trans-a)

Das ölige Gemisch der 1:2-Addukte 51 aus obigem Versuch kristallisierte bei 0°C teilweise aus. Man trennte das kristalline Material mit dem Mikrospatel ab und entfernte das Öl mit Filterpapier. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Pentan erhielt man 8 mg (1 %) farblose, längliche Prismen mit Schmp. 55-56°C (geschlossen.), die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Spektroskopisch reines Material nach einer Umkristallisation diente für die ^1H -NMR-, ^{19}F -NMR- und MS-Spektren, 2fach umkristallisiertes für das IR-Spektrum. Das ^{13}C -NMR-Spektrum wurde mit Isomerengemisch 51 aufgenommen.

^1H -NMR (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung): δ = 3.41 und 3.51 (2s; 2 OCH_3); ABX-Systeme berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸): 2.32 und 2.64 (AB-Teilspektrum, $J_{3\text{A},3\text{B}}$ = 14.3 Hz; 2- H_A und 3- H_B), 4.57 (X-Teilspektrum, $J_{2,3\text{A}}$ = 2.9 Hz, $J_{2,3\text{B}}$ = 3.8 Hz; 2-H), 3.10 und 3.21 (AB-Teilspektrum, $J_{7\text{A},7\text{B}}$ = 15.5 Hz; 7- H_A und 7- H_B), 5.37 (X-Teilspektrum, $J_{8,7\text{A}}$ = 2.9 Hz, $J_{8,7\text{B}}$ = 4.5 Hz; 8-H). (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 2.2-2.8 (m, B-Linien verbreitert; 3- H_2), 2.5-3.7 (m mit überlagerter q-Feinstruktur, $J_{7-\text{H}_\text{B},5-\text{CF}_3}$ = 2.1 Hz, $J_{7-\text{H}_\text{A},5-\text{CF}_3}$ = 1.5 Hz; 7- H_2), 3.42 und 3.52 (2s; 2 OCH_3), 4.58 (mc verbreitert; 2-H), 5.38 (mc; 8-H).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -57.1 (ddq teilaufgelöst, J = 8.5 Hz, $J_{5-\text{CF}_3,7-\text{H}_\text{B}}$ = 2.1 Hz, $J_{5-\text{CF}_3,7-\text{H}_\text{A}}$ = 1.7 Hz; 5- CF_3), -72.7 (q, J = 8.5 Hz; 4- CF_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 ; ^1H -Breitband-Entkopplung): δ = 31.6 (q teilauf-

gelöst, $J_{CF} = 1.8 \text{ Hz}$; C-3), 36.4 (s; C-7), 39.4 (q, $J_{CF} = 32 \text{ Hz}$; C-4), 54.1 und 56.5 (2s; 2 OCH_3), 80.0 (s; C-2), 86.0 (s; C-8), 115.2 (s verbreitert; CN), 123.5 (q, $J_{CF} = 285 \text{ Hz}$; CF_3), 124.2 (q, $J_{CF} = 269 \text{ Hz}$; CF_3), 152.8 (q, $J_{CF} = 4.8 \text{ Hz}$; C-6). Signale von C-5 waren nicht eindeutig erkennbar. Das Spektrum wurde mit dem Isomerengemisch 51 aus trans-BTE aufgenommen; die intensivsten Signale sind aufgeführt.

MS (70eV, 40°C): m/e = 330 (45 %, M^+), 311 (8 %, $M - F$), 299 (55 %, $M - \text{OCH}_3$), 269 (12 %, 299 - CH_2O), 261 (45 %, $M - \text{CF}_3$), 202 (23 %), 75 (100 %, $\text{HC}(\text{OCH}_3)_2$?), 69 (13 %, CF_3), 58 (39 %, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$?).

IR (KBr): 1682 st (Enamin-C=C); 1343 st, 1208 st, 1189 sst (C-F); 1145 st, 1130 st, 1103 sst (CF/C-O); 1072 sst cm^{-1} (C-O).

12.1.2. Umsetzung mit cis-BTE

Analog zum Versuch mit trans-BTE setzte man 14.09 g (243 mmol) Methylvinylether mit 435 mg (2.03 mmol) cis-BTE (99.3 %) um. Nach 11 h war die gelbe EDA-Komplex-Farbe verschwunden. Nach Abdampfen des überschüssigen Vinylethers und Abrotieren des Lösungsmittels blieben 548 mg eines farblosen, öligen Kristallbreis zurück, den man der ^{19}F -NMR-Analyse unterzog (Tab. 66). Die Kugelrohr-Destillation lieferte bei 50°C/0.01 Torr 259 mg (47 %) Cyclobutane 21, und bei 100°C/0.005 Torr 35 mg eines Gemisches aus 21 und 51. Man destillierte zuletzt bei 135°C/0.005 Torr 202 mg (30 %) farbloses Öl, bestehend aus 1:2-Adduktgemisch 51. Nachfolgend dessen spektroskopische und analytische Daten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 2.1-2.9 (m; 3- H_2), 3.0-3.4 (m; 7- H_2); 3.39 und 3.44 (2s; 2 OCH_3), 4.51 (mc; 2-H), 5.15 (mc; 8-H) für cis-a; 3.40 und 3.44 (2s; 2 OCH_3), 4.64 (mc; 2-H), 5.39 (mc; 8-H) für bis-b; 3.42 und 3.52 (2s; 2 OCH_3) für trans-a; 3.46 (s; OCH_3) für trans-b. Nicht aufgeführte Signale waren durch Überlappung verdeckt. Zuordnung vgl. unter 12.1.1.

$^{19}\text{F-NMR}$ vgl. unter 12.1.1 und bei 51, cis-a.

MS (70eV, 150°C): m/e = 330 (39 %, M^+), 311 (12 %, $\text{M} - \text{F}$), 300 (7 %, $\text{M} - \text{H}_2\text{CO}$), 299 (45 %, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 269 (10 %, $299 - \text{CH}_2\text{O}$), 261 (41 %, $\text{M} - \text{CF}_3$), 260 (10 %, $\text{M} - \text{HCF}_3$), 202 (21 %), 75 (100 %, $\text{HC}(\text{OCH}_3)_2$?), 69 (13 %, CF_3), 58 (51 %, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$?).

(GU 12 Ac) 6.862 mg Subst., 2.240 mg H_2O , 10.978 mg CO_2 ;

4.301 mg Subst., 0.333 ml N_2 bei 24°C und 722 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (330.2) Ber. C 43.65 H 3.66 N 8.48

Gef. C 43.66 H 3.65 N 8.45

(2RS,4SR,8SR)-Form (51, cis-a)

Das Gemisch 51 aus obigem Versuch war nach mehrwöchigem Aufbewahren bei 0°C teilkristallin. Aus den abgetrennten, vom Öl befreiten Kristallen erhielt man nach zweimaliger Umkristallisation aus Pentan 7 mg (1 %) farblose Prismen mit Schmp. 77-78°C (geschlossen.), die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Spektroskopisch reines Material nach einer Umkristallisation diente für die NMR-Spektren, 2fach umkristallisiertes für das IR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung): δ = 3.40

und 3.44 (2s; 2 OCH₃); ABX-System berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸: 2.31 und 2.65 (AB-Teilspektrum, J_{3A,3B} = 14.2 Hz; 3-H_A und 3-H_B); 4.52 (X-Teilspektrum, J_{2,3A} = 4.7 Hz, J_{2,3B} = 4.7 Hz; 2-H); 3.21 (d, J_{7,8} = 3.6 Hz; 7-H₂), 5.12 (t, J_{7,8} = 3.6 Hz; 8-H). (CDCl₃, 100 MHz): δ = 2.2-2.8 (m, A-Linien mit teilaufgelöster q-Feinstruktur, J_{3-H_A,4-CF₃} = 0.9 Hz; 3-H₂), 3.21 (dq teilaufgelöst, J_{7-H₂,5-CF₃} = 1.7 Hz, J_{7,8} = 3.5 Hz; 7-H₂), 3.40 und 3.44 (2s; 2 OCH₃), 4.52 (mc; 2-H), 5.13 (t, J_{7,8} = 3.6 Hz; 8-H).

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -56.3 (tq, J = 6.5 Hz, J_{5-CF₃,7-H₂} = 1.7 Hz; 5-CF₃), -71.4 (dq, J = 6.5 Hz, J_{4-CF₃,3-H_A} = 0.9 Hz; 4-CF₃).

IR (KBr): 1690 st (Enamin-C=C); 1349 st, 1225 st, 1204 sst, 1176 st (C-F); 1154 st, 1104 sst breit (C-F, C-O); 1073 st cm⁻¹ (C-O).

12.2. Ethylvinylether

2,8-Diethoxy-4,5-bis(trifluormethyl)-1-azabicyclo[4.2.0]-oct-5-en-4-carbonitrile (52)

Zu 9.79 g (136 mmol) Ethylvinylether wurden bei Raumtemp. unter Rühren 465 mg (2.17 mmol) trans-BTE (100 %) in 0.5 ml Methylenchlorid gespritzt und mit 0.3 ml Methylenchlorid nachgespült. Nach 3.5 h war die zunächst gelbe Lösung farblos. Abrotieren hinterließ 634 mg (95 %) farblosen Öls; die ¹⁹F-NMR-Analysen aller Versuche in Tab. 67 erfolgte ohne Standard.

Durch Kugelrohr-Destillation erhielt man bei 85°C/0.1 Torr 395 mg (64 %) der Cyclobutane 22. Anschließende Destillation bei

Tab. 67. ¹⁹F-NMR-Analyse der Produkte aus der Umsetzung des trans-BTE (100 %) in überschüssigem Ethylvinylether bei Raumtemperatur; Rohprodukte wenn nicht anders vermerkt; ^a Geringe Zersetzung

	<u>Cyclobutane 22</u>		<u>Azabicyclooctene 52</u>	
	cis-1	cis-2 trans-1 trans-2	cis-a	cis-b trans-a trans-b
a. 496 mg (2.32 mmol) <u>trans</u> -BTE in 3.38 g (46.9 mmol) Vinylether				
Rohgemisch				
Molverhältnisse (% rel)	1	15 47 13	1	≤ 1 15 6
desgl., <u>22</u> und <u>52</u> getrennt	1	20 62 17	6	≤ 2 65 27
Gesamtausb. an <u>22</u> und <u>52</u> (% rel)		77.		23
b. 465 mg (2.17 mmol) <u>trans</u> -BTE in 9.79 g (136 mmol) Vinylether				
Rohgemisch				
Molverhältnisse (% rel)	1	13 43 11	2	≤ 1 21 8
desgl., <u>22</u> und <u>52</u> getrennt	1	19 64 16	5	≤ 2 65 28
Gesamtausb. an <u>22</u> und <u>52</u> (% rel)		68		32
1:2 nach Destillation (% rel) ^a			5	≤ 2 70 23
c. 1.107 g (5.17 mmol) <u>trans</u> -BTE in 132.1 g (1832 mmol) Vinylether				
Rohgemisch				
Molverhältnisse (% rel)	1	11 37 9	2	1 28 11
desgl., <u>22</u> und <u>52</u> getrennt	2	19 64 15	5	2 66 27
Gesamtausb. an <u>22</u> und <u>52</u> (% rel)		58		42
1:2 nach Destillation (% rel)			5	2 67 26

130°C/0.05 Torr lieferte 152 mg (20 %) 1:2-Addukte 52 als farblo-
ses Öl. Das Material zersetzte sich an der Luft langsam un-
ter oranger Färbung. Nachfolgend die spektroskopischen und ana-
lytischen Daten des Gemisches 52.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 1.1-1.5 (m; 2 OCH_2CH_3), 2.1-2.8
(m; 3- H_2), 2.8-3.5 (m; 7- H_2), 3.5-3.9 (m; 2 OCH_2CH_3) für alle
Isomere; 4.57 (mc teilüberlagert; 2-H), 5.16 (mc; 8-H) für
trans-b; 4.67 (mc; 2-H), 5.37 (mc; 8-H) für trans-a. Zuordnungs-
fähige Signale für cis-a, cis-b waren nicht erkennbar.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -56.0 (q verbreitert, J = 8.5 Hz; 5- CF_3),
-72.1 (q, J = 8.5 Hz; 4- CF_3) für trans-b; -56.0 (q überdeckt;
5- CF_3), -70.4 (q, J = 6.7 Hz; 4- CF_3) für cis-b; -56.1 (q über-
deckt; 5- CF_3), -71.3 (q, J = 6.9 Hz; 4- CF_3) für cis-a. (CDCl_3):
 δ = -56.2 (q verbreitert; 5- CF_3), -72.3 (q; 4- CF_3) für trans-b;
-56.6 (q überlagert, J = 6.7 Hz; 5- CF_3), -70.7 (q; 4- CF_3) für
cis-b; -56.7 (q überlagert, J = 6.9 Hz; 5- CF_3), -71.6 (q;
4- CF_3) für cis-a. Die Isomerenanteile wurden aus den Hochfeld-
Resonanzen ermittelt. Das Integral von cis-b im Rohreaktions-
gemisch berechnete man durch Subtraktion des störenden Signals
von 22, trans-2. Spektrum von 52, trans-a s. unten.

IR (Film): 2260 sschw (CN); 1685 st (Enamin-C=C); 1340 st, 1253
st, 1220 bis 1180 sst breit (C-F); 1160 bis 1090 sst breit
(C-F/C-O); 1073 sst cm^{-1} (C-O).

(GU 10 At) 5.046 mg Subst., 2.080 mg H_2O , 8.673 mg CO_2 ;
2.740 mg Subst., 0.200 ml N_2 bei 26°C und 724 Torr.

$C_{14}H_{16}F_6N_2O_2$ (358.3) Ber. C 46.93 H 4.50 N 7.82

Gef. C 46.91 H 4.61 N 7.94

(2RS,4RS,8RS)-Form (52,trans-a)

Aus dem Isomerengemisch 52 der Umsetzung von 812 mg trans-BTE mit 85.43 g Ethylvinylether erhielt man bei $-30^{\circ}C$ einen öligen Kristallbrei. Das kristalline Material trennte man ab und kristallisierte aus Pentan zweimal um: 33 mg (2 %) farblose Rhomben mit Schmp. $60-60.5^{\circ}C$ (geschlossen.). Nachfolgend die Daten von reinem 52,trans.

^1H -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz; ^{19}F -Breitband-Entkopplung; Abb. 26):

$\delta = 1.25$ und 1.29 (2t, $J = 7.0$ Hz; 2 OCH_2CH_3), 3.4-3.9 (m; 2 OCH_2CH_3); ABX-Systeme berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸): 2.31 und 2.62 (AB-Teilspektrum, $J_{3A,3B} = 14.2$ Hz; 3- H_A und 3- H_B), 4.66 (X-Teilspektrum, $J_{2,3A} = 2.8$ Hz, $J_{2,3B} = 3.7$ Hz; 2-H), 3.08 und 3.26 (AB-Teilspektrum, $J_{7A,7B} = 15.4$ Hz; 7- H_A und 7- H_B), 5.37 (X-Teilspektrum, $J_{8,7A} = 2.6$ Hz, $J_{8,7B} = 4.5$ Hz; 8-H). Im vollgekoppelten Spektrum erscheinen die Linien des 3- H_B und 2-H verbreitert; durch ^1H -Entkopplung des 8-H wurden folgende Kopplungen freigelegt: $J_{7-H_A,5-CF_3} = 1.4$ Hz, $J_{7-H_B,5-CF_3} = 2.2$ Hz.

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -57.0$ (dq teilaufgelöst, $J = 8.5$ Hz, $J_{5-CF_3,7-H_B} = 2.3$ Hz; 5- CF_3), -72.7 (q, $J = 8.5$ Hz; 4- CF_3). ($CDCl_3$): $\delta = -57.4$ (dq teilaufgelöst; 5- CF_3), -72.8 (q; 4- CF_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.29 MHz, ^1H -Breitband-Entkopplung): $\delta = 15.1$ (2s; 2 OCH_2CH_3), 32.2 (s verbreitert; C-3), 37.3 (q teilaufge-

löst, $J_{CF} = 1.0 \text{ Hz}$; C-7), 39.4 (q, $J_{CF} = 32 \text{ Hz}$; C-4), 63.2 und 64.8 (2s; 2 OCH_2CH_3), 78.5 (s; C-2), 84.9 (s; C-8), 115.1 (s verbreitert; CN), 123.5 (q, $J_{CF} = 285 \text{ Hz}$; CF_3), 124.2 (q, $J_{CF} = 269 \text{ Hz}$; CF_3), 152.9 (q, $J_{CF} = 5.0 \text{ Hz}$; C-6). Signale von C-5 nicht eindeutig erkennbar. Bedingt durch die lange Aufnahmezeit, waren zusätzliche Signale von Zersetzungsprodukten vorhanden.

MS (70eV, 40°C): m/e = 358 (58 %, M^+), 339 (8 %, $M - F$), 313 (45 %, $M - \text{OC}_2\text{H}_5$), 289 (35 %, $M - \text{CF}_3$), 285 (31 %, 313 - C_2H_4 , McLAFFERTY-Umlagerung), 269 (23 %, 313 - CH_3CHO), 230 (19 %), 215 (20 %), 187 (45 %, 289 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 103 (85 %, $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$?), 72 (19 %, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$?), 69 (11 %, CF_3), 29 (100 %, C_2H_5).

IR (KBr): 2240 sschw (CN); 1694 st (Enamin-C=C); 1345 st, 1254 st, 1203 sst breit (C-F); 1164 st, 1132 bis 1106 st (C-F/C-O); 1092 sst, 1085 st, 1053 st, 1044 cm^{-1} (C-O).

13. (4+2)-Cycloadditionen

(1RS,2RS)-4,5-Dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (82,trans)

209 mg (0.98 mmol) trans-BTE (100 %) wurden in 4 ml Methylenchlorid mit 82.0 mg (1.00 mmol) 2,3-Dimethylbutadien bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 2 min entfärbte sich die blaßgelbe Lösung. Man entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhielt 288 mg (100 %) farblose Blättchen mit Schmp. 96-96.5°C (geschlossen.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 1.81$ (s verbreitert, 2 CH_3), 2.72 und 3.00 (AB-System verbreitert, $J = 17 \text{ Hz}$; 3- H_A und 6- H_A , 3- H_B

und 6-H_B).

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -69.8 (s; 2 CF₃). (CDCl₃): δ = -69.9 (s; 2 CF₃).

(GU 22V) 4.024 mg Subst., 1.180 mg H₂O, 7.152 mg CO₂;
3.845 mg Subst., 0.333 ml N₂ bei 28°C und 726 Torr.

C₁₂H₁₀F₆N₂ (296.2) Ber. C 48.66 H 3.40 N 9.46
Gef. C 48.50 H 3.28 N 9.38

(1rs,2sr)-4,5-Dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-
1,2-dicarbonitril (82,cis)

129 mg (0.603 mmol) cis-BTE (99.7 %) in 2 ml Methylenchlorid wurden mit 130 mg (1.58 mmol) 2,3-Dimethylbutadien bei Raumtemp. umgesetzt; in 6 min entfärbte sich die orange Lösung. Man rotierte Lösungsmittel und Dien-Überschuß ab und erhielt 178 mg (100 %) farblose Kristalle mit Schmp. 60.5-61°C (geschlossen.). Das Material enthielt laut ¹⁹F-NMR-Analyse 0.3 % 82,trans.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.73 (s verbreitert; 2 CH₃), 2.86 (s verbreitert; 3-H₂ und 6-H₂).

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -67.2 (s; 2 CF₃). (CDCl₃): δ = -67.5 (s; 2 CF₃).

(GU 22V2) 3.835 mg Subst., 1.210 mg H₂O, 6.858 mg CO₂;
5.304 mg Subst., 0.450 ml N₂ bei 28°C und 726 Torr.

C₁₂H₁₀F₆N₂ (296.2) Ber. C 48.66 H 3.40 N 9.46
Gef. C 48.80 H 3.53 N 9.19

(1RS,2RS)-4-Methyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (83,trans)

232 mg (1.08 mmol) trans-BTE (100 %) wurden in 5 ml Methylenchlorid mit 75 mg (1.10 mmol) Isopren bei Raumtemp. umgesetzt; die orange Lösung entfärbte sich nach 1 h. Abrotieren ergab 302 mg (99 %) farbloses Öl. Die ^{19}F -NMR-Analyse der Rohsubstanz zeigte nur 83,trans. Aus Pentan erhielt man 261 mg (86 %) farblose Kristalle mit Schmp. 48-48.5°C (geschlossen., sublimiert).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.88 (mc; 4- CH_3), 2.92 (mc; 3- H_2 und 6- H_2), 5.62 (mc; 5-H).

^{19}F -NMR (CDCl_3): δ = -69.9 (mc; 2 CF_3).

(Z 7) 4.947 mg Subst., 1.330 mg H_2O , 8.531 mg CO_2 ;
3.546 mg Subst., 0.319 ml N_2 bei 25°C und 722 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$ (282.2) Ber. C 46.82 H 2.86 N 9.93

Gef. C 47.06 H 3.01 N 9.79

(1RS,2SR)-4-Methyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (83,cis)

127 mg (0.593 mmol) cis-BTE (99.7 %) wurden in 0.5 ml Methylenchlorid mit 42.1 mg (0.618 mmol) Isopren bei Raumtemp. umgesetzt; die orange Farbe verschwand in 5 h. Abziehen des Lösungsmittels lieferte 158 mg (94 %) farbloses Öl. Die ^{19}F -NMR-Analyse wies < 0.3 % 83,trans auf; das ^1H -NMR-Spektrum offenbarte geringe Verunreinigungen durch Isopren-Polymer. Kugelrohr-Destillation bei 80°C/0.2 Torr ergab 149 mg (89 %) Öl, das nach 2 d im Kühlschrank erstarrte, Schmp. 30-31°C (geschlossen.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.82$ (mc; 4- CH_3), 2.93 (mc; 3- H_2 und 6- H_2), 5.51 (mc; 5-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -67.1$ und 67.5 (2q mit Feinstruktur, $J = 9.0$ Hz; 2 CF_3). (CH_2Cl_2): $\delta = -66.9$ und 67.3 (2q mit Feinstruktur, 2 CF_3).

(GU 29V2) 4.596 mg Subst., 1.200 mg H_2O , 7.953 mg CO_2 ;
1.966 mg Subst., 0.180 ml N_2 bei 26°C und 722 Torr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$ (282.2) Ber. C 46.82 H 2.86 N 9.93
Gef. C 47.22 H 2.92 N 9.93

(1RS,2RS,3SR,6RS)-3,6-Dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (84,trans)

219 mg (1.02 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid wurden mit 88 mg (1.07 mmol) (E,E)-2,4-Hexadien bei Raumtemp. umgesetzt. Die orange Lösung entfärbte sich nach 17 h. Nach Abrotieren blieben 296 mg (98 %) farblose Kristalle aus reinem 84,trans mit Schmp. 135.5-136.5°C (geschlossen., sublimiert) zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (d, $J = 7.0$ Hz; 6- CH_3), 1.56 (dq teil-aufgelöst, $J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz, $J = 7.0$ Hz; 3- CH_3), 3.0-3.5 (m; 3-H und 6-H), 5.4-6.1 (m; 4- und 5-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -64.0$ (q verbreitert, $J = 12.4$ Hz; 1- CF_3), -65.6 (q, $J = 12.4$ Hz; 2- CF_3). (CDCl_3): $\delta = -64.4$ (q verbreitert; 1- CF_3), -65.8 (q; 2- CF_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; ^1H -Breitband-Entkopplung): $\delta = 15.8$ (q, $J_{\text{CF}} =$

2.2 Hz; CH₃), 18.7 (q, J_{CF} = 4.5 Hz; CH₃), 35.5 (s; C-3 oder C-6), 39.7 (q teilaufgelöst, J_{CF} = 1.2 Hz; C-6 oder C-3), 48.6 (q, J_{CF} = 28 Hz; C-1 oder C-2), 50.5 (q, J_{CF} = 35 Hz; C-2 oder C-1), 111.7 (s verbreitert; CN), 113.7 (q, J_{CF} = 2.6 Hz; CN), 122.6 und 123.0 (2q, J_{CF} = 288 Hz; 2 CF₃), 127.6 und 128.5 (2s; C-4 und C-5, vertauschbar).

(GU 26V) 4.505 mg Subst., 1.400 mg H₂O, 8.075 mg CO₂;
2.975 mg Subst., 0.265 ml N₂ bei 29°C und 723 Torr.
C₁₂H₁₀F₆N₂ (296.2) Ber. C 48.66 H 3.40 N 9.46
Gef. C 48.92 H 3.48 N 9.58

(1rs,2sr,3sr,6rs)- und (1rs,2sr,3rs,6sr)-3,6-Dimethyl-1,2-bis
(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (84,cis-1) und
(84,cis-2)

114 mg (0.532 mmol) cis-BTE (99.5 %) in 0.5 ml Methylenchlorid wurden mit 77 mg (0.94 mmol (E,E)-2,4-Hexadien bei Raumtemp. umgesetzt; die rotorange Lösung entfärbte sich in 2 d. Aufarbeitung am Rotationsverdampfer lieferte 151 mg (96 %) farblose Kristalle mit Schmp. 124-128°C (geschlossen., sublimiert).

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.42 (dq teilaufgelöst, J_{HF} = 1.5 Hz, J = 7.0 Hz; 2 CH₃), 3.44 (q verbreitert, J = 7.0 Hz; 3- und 6-H) für cis-1; 1.58 (d verbreitert, J = 7.2 Hz; 2 CH₃), 3.04 (q verbreitert, J = 7.2 Hz; 3- und 6-H) für cis-2; 5.62 (s verbreitert; 4- und 5-H). Aus den Signalen der 3- und 6-H erhielt man die Relation 73:27 für cis-1:cis-2.

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -59.4 (s verbreitert; 2 CF₃) für cis-1;

-64.2 (s sehr stark verbreitert; 2 CF₃) für cis-2. (CDCl₃), vgl. Abb. 34: δ = -59.6 (s verbreitert; 2 CF₃) für cis-1; -64.4 (s sehr stark verbreitert; 2 CF₃) für cis-2. Die Integrale zeigten cis-1/cis-2 = 73:27 an.

¹³C-NMR (CDCl₃; ¹H-Breitband-Entkopplung): δ = 16.4 (mc, J_{CF} = 2.4 Hz; 2 CH₃), 38.4 (s; C-3 und C-6), 50.6 (mc; C-1 und C-2), 114.3 (s verbreitert; 2 CN), 122.5 (qq, J_{CF} = 289 Hz, J_{CF} = 8.7 Hz; 2 CF₃), 127.2 (s; C-4 und C-5) für cis-1; 19.1 (s verbreitert; 2 CH₃), 33.3 (s verbreitert; C-3 und C-6), 128.3 (s; C-4 und C-5) für cis-2. Die Zuordnungen wurden durch ¹H-Teil-entkopplung verifiziert.

(GU 26V2) 4.204 mg Subst., 1.370 mg H₂O, 7.549 mg CO₂;

2.850 mg Subst., 0.247 ml N₂ bei 25°C und 723 Torr.

C₁₂H₁₀F₆N₂ (296.2) Ber. C 48.66 H 3.40 N 9.46

Gef. C 49.00 H 3.64 N 9.44

(RS,2RS,3SR)- und (1RS,2RS,3RS)-3-Methyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (85,trans-1) und (85,trans-2)

Zu 119 mg (0.556 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid spritze man bei Raumtemp. 50 mg (0.73 mmol) (E)-1,3-Pentadien. Die tiefgelbe Lösung entfärbte sich in 3 h. Aufarbeitung am Rotationsverdampfer hinterließ 151 mg (96 %) farblose Kristalle mit Schmp. 128-129°C (geschlossen.). Die ¹⁹F-NMR-Analyse der Hochfeld-Signale zeigte 85,trans-1 und trans-2 im 64:36-Verhältnis. Nach Sublimation bei 25°C/15 Torr erhielt man 126 mg (80 %) kristallines Material mit Schmp. 129-130°C (geschlossen.);

jetzt wurde ein 69:31-Verhältnis gemessen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 1.53 (mc; CH_3), 2.6-3.5 (m; 3-H und 6-H₂), 5.4-6.0 (m; 4- und 5-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -64.9 (q überlagert; 2- CF_3), -69.8 (q, J = 10.6 Hz; 1- CF_3) für trans-2; -65.0 (q, J = 12.6 Hz; 2- CF_3), -68.3 (q, J = 12.6 Hz; 1- CF_3) für trans-1. (CDCl_3): δ = -65.2 (q überdeckt; 2- CF_3), -70.0 (q; 1- CF_3) für trans-2; -65.2 (q; 2- CF_3), -68.5 (q; 1- CF_3) für trans-1.

(GU 27V1/2) 5.084 mg Subst., 1.360 mg H_2O , 8.709 mg CO_2 ;

3.684 mg Subst., 0.323 ml N_2 bei 24°C und 723 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$ (282.2) Ber. C 46.82 H 2.86 N 9.93

Gef. C 46.75 H 2.99 N 9.59

(1RS,2RS)-3,3-Dimethyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-
1,2-dicarbonitril (86,trans) und (1RS,2RS)-3-(2-Methyl-1-pro-
penyl)-1,2-bis(trifluormethyl)cyclobutan-1,2-dicarbonitril (87)

In ein NMR-Rohr wurden zu 548 mg (2.56 mmol) trans-BTE (100 %) 202 mg (2.46 mmol) 4-Methyl-1,3-pentadien gespritzt. Nach 12 d bei Raumtemp. zeigte die $^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse des orangen Gemisches einen Umsatz von 72 % an; das unumgesetzte BTE enthielt $\approx$ 0.5 % cis-BTE. Nach 270 d lag keine signifikante Änderung der Isomerenanteile vor. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde in Methylenchlorid aufgenommen und abrotiert. 720 mg (99 %) zurückgebliebenes Material destillierte man am Kugelrohr bei 80°C/0.005 Torr. Ausb.: 637 mg (87 %) farbloses, teilkristallines Öl unveränderter Isomerenzusammensetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 1.4-2.0 (m überlagert; 2 CH_3), 2.5-3.2 (m überlagert; 4- H_2), 3.92 (mc; 3-H), 5.0-5.9 (m überlagert; 1'-H) für 87,trans-1 und 87,trans-2; für 86-trans siehe unten.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -67.0 (s verbreitert; CF_3), -72.6 (s; CF_3) für 87,trans-1; -70.4 und -70.7 (2s; 2 CF_3) für 87,trans-2; für 86 siehe dort. Sämtliche Signale, das Hochfeld-Quartett von 86,trans ausgenommen, wurden zur Berechnung der Isomerenanteile herangezogen. Relativausbeuten: nach 12 d 14 % 87,trans-2, 6 % 87,trans-1 und 80 % 86,trans; nach 270 d 15 % 87,trans-2, 8 % 87,trans-1 und 77 % 86,trans, ferner geringfügige, nicht identifizierte Produkte.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; ^1H -Breitband-Entkopplung): δ = 23.4 (q, J_{CF} = 2.4 Hz; CH_3), 29.8 (q, J_{CF} = 3.5 Hz; CH_3), 31.0 (q, J_{CF} = 2.4 Hz; C-6), 42.2 (s; C-3), 46.4 (q, J_{CF} = 29.3 Hz; C-1), 53.9 (q, J_{CF} = 28.7 Hz; C-2), 111.6 (q teilaufgelöst, J_{CF} = 2.4 Hz; CN), 114.2 (s; CN), 117.2 (s; C-5), 122.8 (q, J_{CF} = 187 Hz; CF_3), 123.0 (q, J_{CF} = 288 Hz; CF_3), 136.9 (s; C-4) für 86,trans; (s; CH_3), 25.9 (s; CH_3), 32.4 (q teilaufgelöst, J_{CF} = 1.2 Hz; C-4), 34.3 (q teilaufgelöst, J_{CF} = 1.8 Hz; C-3), 109.6 und 112.0 (2s verbreitert; 2 CN), 118.2 (s; C-1'), 121.3 und 121.5 (2q, J_{CF} = 283 Hz; 2 CF_3), 143.2 (s; C-2') für 87,trans-2; 19.0 (s; CH_3), 25.7 (s; CH_3), 33.9 und 39.3 (2s verbreitert; C-4 und C-3), 117.6 (s; C-1'), 143.2 (s überlagert; C-2') für 87,trans-1. Die Zuordnungen stehen im Einklang mit dem ^1H -teilentkoppelten Spektrum. Weitere Signale waren nicht erkennbar.

(GU 34V1) 3.642 mg Subst., 1.060 mg H_2O , 6.560 mg CO_2 ;

3.110 mg Subst., 0.260 ml N_2 bei 22°C und 724 Torr.

$C_{12}H_{10}F_6N_2$ (296.2) Ber. C 48.66 H 3.40 N 9.46
Gef. C 49.15 H 3.26 N 9.22

Aus der benzolischen Lösung des destillierten Materials kamen 115 mg (16 %) 86,trans als farblose Kristalle mit Schmp. 160.5-163°C (geschlossen., sublimiert). Nachfolgend die spektroskopischen Daten des reinen 86,trans.

^1H -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 1.59 (s; CH_3), 1.63 (q, $J_{H,2-CF_3}$ = 1.8 Hz; CH_3), 2.94 (mc; 6- H_2), 5.4-5.9 (m; 4-H und 5-H).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -61.6 (q verbreitert, J = 12.2 Hz; 2- CF_3), -68.4 (q, J = 12.2 Hz; 1- CF_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): wie in obigem Summenspektrum angegeben.

(1RS,2RS)-4-Methoxy-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-
1,2-dicarbonitril (88,trans)

Die Lösung von 231 mg (0.995 mmol) trans-BTE (100 %) in 5 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. wurde bei Zugabe von 101 mg (1.20 mmol) 2-Methoxy-1,3-butadien gelb und entfärbte sich nach 0.5 h. Aus der ^{19}F -NMR-Analyse ging hervor, daß 4 % BTE unverbraucht zurückblieben. Neben 97 % Addukt 88,trans waren mit ^{19}F -NMR-Analyse 3 % des (2+2)-Cycloadduktes 89 (siehe unten) erkennbar. Abrotieren hinterließ 295 mg (99 %) ölige Kristalle mit Schmp. 69.5-72.5°C (geschlossen.). Zweimalige Kristallisation aus Pentan/Methylenchlorid ergab 152 mg (51 %) 88 in farblosen Prismen mit Schmp. 75.5-76.5°C (geschlossen., sublimiert). In der Mutterlauge war 89 nicht mehr nachweisbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 2.98 (mc; 3- H_2 und 6- H_2), 3.61 (s; OCH_3), 4.72 (mc; 5-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2) von 88,trans: δ = -69.3 und -69.8 (2q mit Feinstruktur, J = 9.3 Hz; 2 CF_3). (CDCl_3): δ = -69.4 und -69.9 (2q mit Feinstruktur, 2 CF_3). Signale der (2+2)-Addukte 89 im Rohprodukt (CH_2Cl_2): δ = -63.9 (s; CF_3), -69.9 (s verdeckt; CF_3) für 89,trans-1; -65.2 und -70.3 (2s; 2 CF_3) für 89,trans-2. Aus den Tieffeld-Signalen erhält man für 89 ein Verhältnis von 2:8 für trans-1 zu trans-2.

IR (KBr): 1688 st (Enolether-C=C); 1299 st, 1248 sst, 1213 und 1190 sst breit; 1047 st, 1024 cm^{-1} (C-O).

(Z 18) 5.386 mg Subst., 1.290 mg H_2O , 8.764 mg CO_2 ;
 3.790 mg Subst., 0.322 ml N_2 bei 25°C und 728 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (298.2) Ber. C 44.31 H 2.70 N 9.39

 Gef. C 44.41 H 2.68 N 9.32

(1RS,2SR)-4-Methoxy-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-
1,2-dicarbonitril (88,cis)

Zu 123 mg (0.575 mmol) cis-BTE (99.7 %) in 0.5 ml Methylenchlorid spritzte man 82 mg (0.97 mmol) 2-Methoxy-1,3-butadien bei Raumtemp. zu; die gelbe Lösung war nach 5 min entfärbt. Die

$^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse der Lösung zeigte 97 % 88 sowie 3 % Addukte 89.

Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer führte zu

190 mg Öl, das auch polymeres Dien enthielt. Kugelrohr-Destillation bei 80°C/0.2 Torr erbrachte 162 mg (95 %) farbloses Öl, das aus 99.6 % 88 und 0.4 % 89 bestand; 21 mg dunkler Rückstand.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 2.7-3.3 (m; 3- H_2 und 6- H_2), 3.57 (s; OCH_3), 4.6 (mc; 5-H) für 88,cis; für 88,trans siehe dort.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -66.5 und -67.6 (2q, J = 9.7 Hz; 2 CF_3) für 88,cis. (CDCl_3): δ = -66.5 und -67.8 (2q; 2 CF_3) für 88,cis. Für 88,trans siehe dort, desgl. für die Addukte 89. Nur die Hochfeldsignale von 88,trans und 89,trans-1 wurden bei der Berechnung der Isomerenanteile nicht verwendet. Im Rohprodukt lagen 88,cis und 88,trans im 90:10-Verhältnis vor; 89,trans-1 und 89,trans-2 - zusammen 3 proz. Produktanteil - verhielten sich etwa wie 9:1. Im Destillat fand man 88,cis/trans = 86:14 und nur noch 89,trans-2.

(30V2) 3.711 mg Subst., 1.000 mg H_2O , 6.065 mg CO_2 ;
 3.643 mg Subst., 0.310 ml N_2 bei 26°C und 722 Torr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (298.2) Ber. C 44.31 H 2.70 N 9.39
 Gef. C 44.60 H 3.02 N 9.23

(1RS,2RS,3RS,4SR)-2,3-Bis(trifluormethyl)bicyclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonitril (90,trans)

87.1 mg (1.32 mmol) Cyclopentadien wurden mit 229 mg (1.07 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. umgesetzt. Die gelbe Lösung entfärbte sich sofort. Nach Abrotieren blieben 299 mg (100 %) kristallines Material mit Schmp. 180-184°C (geschlossen.) zurück. Die $^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse zeigte nur 90,trans. Sublimation bei 25°C/1 Torr lieferte 255 mg (85 %) farblose Kristalle mit Schmp. 186 °C (geschlossen.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00 und 2.34 (AB-System verbreitert,

$J_{7A,7B} = 11.2 \text{ Hz}$; 7-H_2), 3.69 (s verbreitert; 1-H und 4-H), 6.60 (mc; 5-H und 6-H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -65.1$ und -66.3 (2s; 2 CF_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; ^1H -Breitband-Entkopplung): $\delta = 47.7$ (s mit Feinstruktur; C-7), 50.9 und 52.4 (2s; C-1 und C-4, vertauschbar), 55.6 und 56.0 (2q, $J_{\text{CF}} = 29 \text{ Hz}$; C-2 und C-2, vertauschbar), 112.3 (q teilaufgelöst, $J_{\text{CF}} = 2.4 \text{ Hz}$; CN), 113.5 (q teilaufgelöst, $J_{\text{CF}} = 1.8 \text{ Hz}$; CN), 122.1 (q, $J_{\text{CF}} = 284 \text{ Hz}$; CF_3), 122.4 (q, $J_{\text{CF}} = 285 \text{ Hz}$; CF_3), 136.9 (s; C-5 oder C-6), 137.6 (q teilaufgelöst, $J_{\text{CF}} = 1.8 \text{ Hz}$; C-6 oder C-5). Die Zuordnungen wurden durch ^1H -Teilentkopplung verifiziert..

(GU 13V) 4.980 mg Subst., 1.000 mg H_2O , 8.649 mg CO_2 ;
3.276 mg Subst., 0.304 ml N_2 bei 27°C und 727 Torr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2$ (280.2) Ber. C 47.16 H 2.16 N 10.00
Gef. C 47.40 H 2.25 N 10.10

(1rs,2sr,3rs,4sr)- und (1rs,2rs,3sr,4sr)-2,3-Bis(trifluormethyl)bicyclo[2,2,1]-5-hepten-2,3-dicarbonitril (90,cis-1) und (90,cis-2)

71 mg (1.07 mmol) Cyclopentadien wurden zu 117 mg (0.547 mmol) cis-BTE (99.7 %) in 0.5 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. gespritzt. Die gelbe Lösung entfärbte sich unter leichter Erwärmung sofort. Abrotieren hinterließ 152 mg (99 %) farblose Kristalle mit Schmp. $173\text{-}175^\circ\text{C}$ (geschlossen., sublimiert.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 2.03$ und 2.33 (AB-System verbreitert, $J_{7A,7B} = 11.6 \text{ Hz}$; 7-H_2), 3.74 (s verbreitert; 1- und 4-H),

6.33 (s verbreitert; 5-H und 6-H) für cis-1; 6.72 (s verbreitert; 5-H und 6-H) für cis-2; nicht aufgeführte Signale werden überdeckt. Aus den Signalintegralen der 5- und 6-H berechnete man ein Isomerenverhältnis von 91 % 90,cis-1 zu 9 % cis-2.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -61.6$ (s; 2 CF_3) für cis-1; -63.2 (s; 2 CF_3) für cis-2. (CH_2Cl_2): $\delta = -61.4$ (s; 2 CF_3) für cis-1; -63.0 (s; 2 CF_3) für cis-2. Aus den Integralen errechnet man 90:10 für cis-1:cis-2. Daneben waren noch ≈ 0.2 % 90,trans nachweisbar.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , $\text{CDCl}_3 = 77.0$ als interner Standard, 22.49 MHz; ^1H -Breitband-Entkopplung): $\delta = 48.3$ (s mit Feinstruktur; C-7), 53.8 (s; C-1 und C-4), 58.6 (mc; C-2 und C-3), 115.1 (q teilaufgelöst, $J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz; 2 CN), 121.7 (q mit Feinstruktur, $J_{\text{CF}} = 284$ Hz; $J_{\text{CF}} = 2.0$ Hz; 2 CF_3), 135.0 (q teilaufgelöst, $J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz; C-5 und C-6) für 90,cis-1; 45.6 (s mit Feinstruktur; C-7), 50.9 (s; C-1 und C-4), 139.5 (s; C-5 und C-6) für 90,cis-2. Weitere Signale waren nicht erkennbar.

(GU 13V2) 4.710 mg Subst., 0.870 mg H_2O , 8.170 mg CO_2 ;
2.190 mg Subst., 0.200 ml N_2 bei 25°C und 723 Torr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2$ (280.2) Ber. C 47.16 H 2.16 N 10.00
Gef. C 47.34 H 2.07 N 9.95

(3aRS,4RS,5RS,5aSR)-1,3-3,3a,4,5,5a,6,7,8-Decahydro-4,5-bis
(trifluormethyl)-as-indacen-4,5-dicarbonitril (91,trans)

Man ließ 379 mg (1.77 mmol) trans-BTE (100 %) in 5 ml Methylenchlorid mit 207 mg (1.54 mmol) 1,1-Dicyclopentenyl bei Raumtemp.

reagieren; die tiefrote Lösung verblaßte sofort. Nach Abrotieren blieben 559 mg (100 %) rosa Kristalle mit Schmp. 75-77°C (geschlossen.) zurück. Umlösen aus CH_2Cl_2 /Pentan in der Kälte führte zu 430 mg (80 %) farblosen Kristallen mit Schmp. 77-78°C (geschlossen.). Die ^{19}F -NMR-Analyse der Mutterlauge zeigte lediglich 91,trans.

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 1.3-2.6 (m; 12 Ring-H), 2.8-3.6 (m; 3a- und 5a-H).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -64.4 und -64.9 (2q mit Feinstruktur, J = 10.4 Hz; 2 CF_3). (CDCl_3): δ = -64.9 und -65.4 (2q mit Feinstruktur; 2 CF_3).

MS (70eV, 30°C): m/e = 348 (45 %, M^+), 329 (8 %, $\text{M} - \text{F}$), 134 (100 %, $(\text{C}_5\text{H}_7)_2$, Retro-DIELS-ALDER), 67 (17 %, CF_3).

(Z 17) 3.574 mg Subst., 1.340 mg H_2O , 7.265 mg CO_2 ;
 3.573 mg Subst., 0.264 ml N_2 bei 25°C und 728 Torr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$ (348.3) Ber. C 55.18 H 4.05 N 8.04
 Gef. C 55.47 H 4.20 N 8.11

(1RS,2RS,3SR,6RS)-3,6-Diphenyl-1,2-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexen-1,2-dicarbonitril (92,trans)

199 mg (0.96 mmol (E,E)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien wurden mit 209 mg (0.98 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. umgesetzt. Die zunächst tiefrote Lösung war nach 220 d hellgelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 351 mg (87 %) farblose Kristalle, mit etwas braunem Öl verunreinigt,

Schmp. 157-161°C (geschlossen., sublimiert) zurück. Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigte nur ein Produkt. Zweimalige Kristallisation aus Methylenchlorid bei 2°C lieferte 146 mg (36 %) 92, trans in farblosen Blöckchen mit Schmp. 163-164°C (geschlossen., sublimiert).

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 4.1-4.4 (m; 3- und 6-H), 5.36 (mc; 4- und 5-H), 7.0-7.7 (m; 2 C_6H_5).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -62.1 (q stark verbreitert, J = 13.2 Hz; 1- CF_3), -64.2 (q, J = 13.2; 2- CF_3).

(GU 19V) 4.421 mg Subst., 1.260 mg H_2O , 10.171 mg CO_2 ;
3.334 mg Subst., 0.196 ml N_2 bei 24°C und 721 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$ (420.4) Ber. C 62.86 H 3.36 N 6.66
Gef. C 62.78 H 3.19 N 6.41

(11RS,12RS)-9,10-Dihydro-11,12-bis(trifluormethyl)-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonitril (93)

211 mg (0.99 mmol) trans-BTE (100 %) in 8 ml Methylenchlorid wurden mit 178 mg (1.00 mmol) Anthracen bei Raumtemp. umgesetzt; die zunächst tiefrote Lösung war nach 2 d blaßrosa. Abrotieren des Lösungsmittels nach 6 d ergab 387 mg (100 %) geringfügig verunreinigte, farblose Kristalle mit Schmp. 200-203°C (geschlossen., Zers.). Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigte nur 93. Aus wenig Methylenchlorid kristallisierten bei -30°C 214 mg (55 %) farblose, längliche Blättchen mit Schmp. 202.5-203.5°C (geschlossen., Zers. unter Gelbfärbung).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 4.90 (s; 9-H und 10-H), 7.41 (mc; 2 C_6H_4).

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -65.7$ (s; 2 CF_3).

(GU 15V) 4.667 mg Subst., 1.070 mg H_2O , 10.515 mg CO_2 ;
2.982 mg Subst., 0.196 ml N_2 bei 27°C und 729 Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2$ (392.3) Ber. C 61.23 H 2.57 N 7.14
Gef. C 61.49 H 2.57 N 7.17

(11RS,12RS)-9,10-Dihydro-9-methyl-11,12-bis(trifluormethyl)-
9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonitril (94)

Die dunkelviolette Lösung aus 240 mg (1.12 mmol) trans-BTE (100 %) und 191 mg (0.99 mmol) 9-Methylantracen in 4 ml Methylenchlorid entfärbte sich nach 1 h bei Raumtemp. fast vollständig. Abrotieren der hellgelben Lösung nach 6 d ergab 405 mg (100 %) leicht verunreinigte, farblose Kristalle mit Schmp. $169\text{--}180^\circ\text{C}$ (geschloss., Zers.). Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigte nur ein Produkt. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhielt man 310 mg (77 %) 94 in farblosen Rhomben mit Schmp. $175\text{--}180^\circ\text{C}$ (geschlossen., Zers. unter Dunkelrotfärbung).

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (q, $J_{\text{HF}} = 2.2$ Hz; 9- CH_3), 4.61 (s; 10-H), 7.02 (mc; 2 C_6H_4).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -60.2$ (Signal mit 6 ppm Halbwertsbreite; 12- CF_3), -65.5 (q, $J = 4.2$ Hz; 11- CF_3). (CDCl_3): $\delta = -60.7$ (sehr breites Signal; 12- CF_3), -65.7 (q, $J = 4.3$ Hz; 11- CF_3).

(GU 44V) 4.633 mg Subst., 1.230 mg H_2O , 10.474 mg CO_2 ;
3.319 mg Subst., 0.204 ml N_2 bei 25°C und 719 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2$ (406.3) Ber. C 62.08 H 2.98 N 6.89
Gef. C 61.70 H 2.97 N 6.66

(11RS,12RS)-9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-11,12-bis(trifluormethyl)-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonitril (95)

Die dunkelblaue Lösung aus 200 mg (0.97 mmol) 9,10-Dimethylan-
thracen und 236 mg (1.10 mmol) trans-BTE (100 %) in 4 ml Methy-
lenchlorid war nach 2 h bei Raumtemp. blaßgelb. Nach Abziehen
des Lösungsmittels blieben 394 mg (97 %) farblose Kristalle mit
Schmp. 163-166.5°C (geschlossen., Zers.) zurück. Die ^{19}F -NMR-Ana-
lyse zeigte ein einheitliches Produkt. Umlösen aus Methylen-
chlorid/Pentan lieferte 323 mg (79 %) 95 als amorphen farblosen
Niederschlag mit Schmp. 168-172°C (geschlossen., Zers. unter Blau-
färbung).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.31 (mc; 2 CH_3), 7.43 (mc; 2 C_6H_4).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -59.7 (Signal mit 5 ppm Halbwertsbreite;
2 CF_3). (CDCl_3): δ = -60.3 (siehe oben).

MS (70eV, 80°C): m/e = 420 (10 %, M^+), 214 (16 %, BTE, Retro-
DIELS-ALDER), 206 (100 %, 9,10-Dimethylanthracen), 191 (21 %, 206 - CH_3), 145 (22 %, 214 - CF_3), 69 (68 %, CF_3).

IR (KBr): 1638 schw, 1493 schw (Aromat.-C=C); 1233 st, 1217 sst,
1196 sst, 1178 st, 1159 m cm^{-1} (C-F).

(GU 20V1/2) 4.904 mg Subst., 1.460 mg H_2O , 11.335 mg CO_2 ;
3.274 mg Subst., 0.200 ml N_2 bei 26°C und 725 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$	(420.4)	Ber.	C	62.86	H	3.36	N	6.66
		Gef.	C	63.08	H	3.33	N	6.65

(11RS,12RS)-9,10-Dihydro-9-methoxy-11,12-bis(trifluormethyl)-
9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonitril (96)

Die dunkelviolette Lösung aus 226 mg (1.06 mmol) trans-BTE (100 %) und 209 mg (1.00 mmol) 9-Methoxyanthracen in 4 ml Methylenchlorid war nach 9 h bei Raumtemp. schwach blaßviolett. Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nach 1 d lieferte 387 mg (92 %) kristallines Material mit Schmp. 113.5-117.5°C (geschlossen., Zers.). Die ^{19}F -NMR-Analyse zeigte nur ein Produkt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ergab 215 mg (51 %) 96 in farblosen Kristallen mit Schmp. 119.5-120.5°C (geschlossen., Zers. unter Violettfärbung). Das Material ergab eine blaßviolette Lösung.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 4.13 (s; OCH_3), 4.79 (s verbreitert; 10-H), 7.2-7.9 (m; 2 C_6H_4).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = -60.5 (breites Signal; 12- CF_3), -65.4 (q, J = 3.7 Hz; 11- CF_3). (CDCl_3): δ = -60.8 (s breit; 12- CF_3), -65.7 (q; 11- CF_3). Für trans-BTE siehe dort.

(V36) 5.656 mg Subst., 1.500 mg H_2O , 12.338 mg CO_2 ;
 2.844 mg Subst., 0.170 ml N_2 bei 24°C und 722 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (422.3) Ber. C 59.72 H 2.86 N 6.63
 Gef. C 59.53 H 2.97 N 6.53

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes

96 $\rightleftharpoons$ trans-BTE + 9-Methoxyanthracen

wog man 118.97 mg (0.2817 mmol) analysenreines 96 in ein 5 ml

Meßkölbchen ein und füllte nach Zuwiegen von 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethylbenzol als NMR-Standard mit CH_2Cl_2 zu einer 56.3 mM-Lösung auf. In ein mit Argon beschicktes und Septum-verschlossenes NMR-Rohr wurden 500 μl Lösung eingespritzt und sodann abgeschmolzen (Kühlung mit flüss. N_2). Nach 3.5 h bei 25°C war das Gleichgewicht eingestellt. Eine Kontrollmessung nach 120 d bei Raumtemp. im Dunkeln zeigte keine signifikante Abweichung. Die ^{19}F -NMR-Analyse basierte auf den Integralen des scharfen Signals von 96 bei $\delta = -65.4$ und des trans-BTE-Singulets bei $\delta = -62.1$.
Nachfolgend ein Berechnungsbeispiel.

	Integrale (mm)	Konzentration (mmol/l)
Gesamt	266.75	56.3
trans-BTE (1 CF_3)	121.5 · 0.5	12.8
<u>96</u>	206	43.5
$K = \frac{(\text{trans-BTE})^2}{\text{96}} = \frac{(121.5 \cdot 0.5 \cdot 56.3/266.75)^2}{206 \cdot 56.3/266.75} = 3.78 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		

14. Reaktion mit 2-Methoxyfuran

(Z)-3-[(2RS,3RS)- und (Z)-3-[(2rs,3sr)-2,3-Dicyan-2,3-bis-(tri-fluormethyl)cyclopropyl]acrylsäure-methylester (97,trans) und (97,cis)

Zu 291 mg (1.36 mmol) trans-BTE (100 %) in 1 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. 152 mg (1.55 mmol) 2-Methoxyfuran gespritzt. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch unter Erwärmung sofort orange, nach 0.5 h war die Lösung hellorange. Die ^{19}F -NMR-Analyse des Rohmaterials zeigte neben 97,trans und cis (77:23) wei-

tere nicht identifizierte Produkte in geringfügiger Menge. Aufarbeitung nach 3 d durch Kugelrohr-Destillation bei 70°C/0.01 Torr ergab 373 mg (88 %) blaßgelben Öls von unveränderter Isomeren-Zusammensetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.64 (s; CO_2CH_3), 4.38 (mc; 1'-H), für 97,cis; 3.67 (s; CO_2CH_3), 4.16 (mc; 1'-H) für 97,trans; 5.6-6.4 (m; 2-H und 3-H). (C_6D_6 , 100 MHz; $^{19}\text{F-NMR-Breitband-Entkopplung}$) - vgl. Abb. 36 - : δ = 3.21 (s; CO_2CH_3), ABX-System berechnet mit der Methode der effektiven LARMOR-Frequenzen⁷⁸): 4.07 (X-Teilspektrum, $J_{1',3} = 6.3$ Hz; $J_{1',2} = 1.0$ Hz; 1'-H), 5.45 und 5.65 (AB-Teilspektrum, $J_{2,3} = 10.9$ Hz; 2- und 2-H) für 97,cis; 3.28 (s; CO_2CH_3), ABX-System⁷⁸): 3.75 (X-Teilspektrum, $J_{1',3} = 5.9$ Hz, $J_{1',2} = 1.4$ Hz; 1'-H), 5.36 und 5.61 (AB-Teilspektrum, $J_{2,3} = 10.9$ Hz; 3- und 2-H) für 97,trans. Selektive $^1\text{H-Entkopplung}$ des X-Teils offenbarte eine Verbreiterung der 3-H-Linien von cis und legte eine Kopplung $J_{3\text{H},\text{F}} = 2.0$ Hz für trans frei. Aus den Integralen des Cyclopropan-H errechnete man 78:22 für trans:cis.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ = -61.0 (d teilaufgelöst, $J_{3\text{-H},\text{F}} = 1.9$ Hz; CF_3), -65.5 (s; CF_3) für 97,trans; -61.5 (s; 2 CF_3) für cis. (CDCl_3): δ = -61.2 (d teilaufgelöst; CF_3), -65.8 (s; CF_3) für trans; -61.9 (s; 2 CF_3) für 97,cis. Aus den Signalintegralen berechnete man 77:23 für trans:cis.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; $^1\text{H-Breitband-Entkopplung}$): δ = 28.2-34.5 (m; C-2' und C-3'), 31.7 (d verbreitert, $J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz; C-1'), 52.5 (s; CO_2CH_3), 107.5 und 109.3 (2s verbreitert; 2 CN), 120.2 (q,

$J_{CF} = 279 \text{ Hz}$; CF_3), 120.4 (q, $J_{CF} = 280 \text{ Hz}$; CF_3), 129.5 und 130.4 (2s; C-2 und C-3, Zuordnung unsicher), 165.1 (s; Vinyl- $\underline{CO_2CH_3}$) für 97,trans; 29.6 (mc; C-1'), 120.9 (q verbreitert, $J = 280 \text{ Hz}$; 2 CF_3), 131.0 und 131.3 (2s; C-2 und C-3, vertauschbar) für 97,cis. Zuordnungen im Einklang mit dem ^1H -teilentkoppelten Spektrum.

MS (70eV, 30°C): m/e = 312 (1 %, M^+), 281 (54 %, $M - OCH_3$), 212 (8 %, 281 - CF_3), 178 (23 %, $F_3C-C=C-CH=CH-CO_2CH_3$), 98 (100 %, $M - BTE$), 86 (12 %, $H_2C=CH-CO_2CH_3$), 69 (32 %, CF_3).

IR (Film): 2260 schw (CN); 1726 sst (C=O); 1652 m (C=C); 1345 st, 1300-1175 sst breit (C-F); 1090 m (C-O); 999 m (Cyclopropan-Gerüstschwingung ?); 830 cm^{-1} st (cis-olefinische CH-Wagging).

(Z5) 5.967 mg Subst., 1.110 mg H_2O , 9.333 mg CO_2 ;
2.647 mg Subst., 0.220 ml N_2 bei 26°C und 726 Torr.

$C_{11}H_6F_6N_2O_2$ (312.2) Ber. C 42.32 H 1.94 N 8.97
Gef. C 42.68 H 2.08 N 9.06

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Darstellung und Trennung des cis,trans-1,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,2-dicarbonitrils (BTE) wurde ausgearbeitet und ein weiterer Beleg der cis- oder trans-Konfiguration in den charakteristischen ^{13}C -Satelliten des ^{19}F -NMR-Spektrums gefunden. Die thermodynamische (trans-BTE ≥ 93.4 %) und photostationäre (trans-BTE ≥ 51 %) Gleichgewichte wurden bei variierenden Bedingungen ermittelt.
2. BTE führte mit Enolethern und Ketenacetalen nichtstereospezifisch zu 2+2-Cycloaddukten. cis-BTE bildete diese schneller als trans-BTE; BTE war weniger reaktiv als TCNE und 1,1-Bis(trifluormethyl)ethylen-2,2-dicarbonitril (BTF). ^{19}F -NMR-Entschirmungseffekte auf die CF_3 -Gruppe und andere Kriterien ergaben konsistente Konfigurationszuordnungen. Zwei Röntgenstrukturanalysen belegten die Konfigurationen der Cyclobutane aus Methylvinylether.
3. Der Konfigurationsverlust bei der Bildung der vier diastereomeren Cyclobutane wird verständlich, wenn man die Bildung von gauche-Zwitterionen zugrunde legt. Größere Alkylreste bewirkten einen geringeren Konfigurationsverlust. Die Diastereomeren-Relationen waren von der Solvens-Polarität abhängig. Das Gleichgewicht der Diastereomeren begünstigte die weniger gehinderten Cyclobutane. Die zuvor verdeckte Donor-Rotation erwies sich dabei als die schnellere.
4. BTE reagierte mit β -alkylierten Enolethern langsamer als mit unsubstituierten. Isopropenylmethylether ergab unter ver-

gleichbaren Bedingungen wenig Cyclobutan, ohne Lösungsmittel En-Reaktionsprodukt. 2,3-Dihydrofuran cycloaddierte zu drei Diastereomeren.

5. cis- und trans-Methylpropenylether bildete mit cis- und trans-BTE alle acht Diastereomeren. Akzeptor- und Donor-Rotation waren hier bestimmbar. Berücksichtigung von gauche-Wechselwirkungen in cisoiden Zwitterionen führte zur schlüssigen Deutung der Diastereomeren-Relationen.

6. Vinylsulfide gaben mit trans-BTE stereospezifisch Cyclobutane; cis-BTE isomerisierte weit vor Reaktionsabschluß. Die Frage nach den bevorzugten Zwitterionen blieb ungeklärt.

7. Ketenacetale reagierten mit BTE schnell, die unsubstituierten am schnellsten. trans-BTE lieferte die Cyclobutane mit Methyl- und Dimethylketendimethylacetal stereospezifisch; bei cis-BTE war der Konfigurationsverlust solvensabhängig. Die weniger gehinderten Cyclobutane waren im Gleichgewicht bevorzugt.

8. β -unsubstituierte Ketenacetale bildeten mit trans-BTE die Cyclobutane in Gleichgewichtsrelation sofort; in Methanol führten die Zwitterionen zu Abfangprodukten. Die Cyclobutane entstanden mit Ketendiethyldithioacetal langsamer, Rückspaltung der Addukte führte zu offenkettigen Substitutionsprodukten.

9. BTE bildete in großem Alkylvinylether-Überschuß neben Cyclobutanen auch 1:2-Addukte. Röntgenstruktur-Analysen belegten die Konfigurationen zweier Addukte, NMR-Kriterien vervollständigten die Zuordnung. Ein Mechanismus mit 6gliedrigem cyclischem Ketenimin als Zwischenstufe wird vorgeschlagen. Die Kon-

zentrationsabhängigkeit der 1:2-Adduktbildung belegte die Zweistufigkeit der 2+2-Cycloaddition; die Diastereomeren-Relationen werden besprochen.

10. BTE ergab mit 1,3-Dienen stereospezifisch 4+2-Cycloaddukte; bei zwei Systemen wurden zusätzlich Cyclobutane gebildet. trans-BTE zeigte hier höhere 4+2-Reaktivität als cis-BTE, die dienophile Reaktivität war geringer als die von TCNE und BTF. Bei den Addukten substituierter Anthracene trat behinderte CF_3 -Rotation auf. Methoxyfuran ergab mit trans-BTE Cyclopropane in einer neuartigen Reaktion.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Klassifikation von Cycloadditionen: R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968).
2. Übersichten: a) J. D. Roberts, Org. Reactions 12, 1 (1962)
b) L. L. Muller und J. Hamer, "1,2-Cycloaddition Reactions", Wiley, New York 1967. c) D. Seebach in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 4/4, S. 1, Thieme, Stuttgart 1971.
3. R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
4. R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. 102, 3460 (1969); R. Huisgen, L.A. Feiler und P. Otto, Tetrahedron Lett. 1968, 4485; Chem. Ber. 102, 3444 (1969); R. Huisgen, H. Mayr, Tetrahedron Lett. 1975, 2965. G. Swieton, J. v. Jouanne, H. Kelm und R. Huisgen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1983, 37.
5. N. D. Epiotis und S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. 100, 9 (1978).
6. R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 199 (1977) und dort zit. Lit.
7. P. D. Bartlett, Quart. Rev. 24, 473 (1970) und dort zit. Lit.
8. R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977) und dort zit. Lit.
9. vgl. Zitat 7) in Lit. 10).
10. J. K. Williams, D. W. Wiley und B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc. 84, 2210 (1962).
11. a) R. Huisgen und G. Steiner, J. Am. Chem. Soc. 95, 5054 (1973). b) R. Huisgen und H. Graf, J. Org. Chem. 44, 2595

(1979).

12. R. Brückner, Dissertation, Universität München 1984.
13. a) G. Steiner und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. 95, 5056 (1973). b) H. Graf und R. Huisgen, J. Org. Chem. 44, 2594 (1979). c) C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", S. 96, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
14. R. Huisgen und G. Steiner, Tetrahedron Lett. 1973, 3763.
15. R. Schug, Dissertation, Universität München 1976.
16. a) W. J. Middleton, J. Org. Chem. 30, 1402 (1965). b) J. K. Williams, D. W. Wiley und B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc. 84, 2216 (1962). c) H. K. Hall und P. Ykman, J. Am. Chem. Soc. 97, 800 (1975). d) H.W. Scheeren, A. J. F. Nivard, Tetrahedron 39, 1345 (1983).
17. R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner, Angew. Chem. 86, 47, 48 (1974); I. Karle, J. Flippen, R. Huisgen und R. Schug, J. Am. Chem. Soc. 97, 5285 (1975).
18. R. Schug und R. Huisgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 60.
19. R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969).
20. H. J. Müller, Dissertation, Universität München 1970.
21. E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking und W. Walter, Angew. Chem. 87, 486 (1975).
22. G. Scacchi, C. Richard und M. H. Back, Int. J. Chem. Kinet. 9, 513 (1977).
23. P. B. Dervan, T. Uyehara und D. S. Santilli, J. Am. Chem. Soc. 101, 2069 (1979).
24. P. B. Dervan und D. S. Santilli, J. Am. Chem. Soc. 102,

3863 (1980).

25. P. D. Bartlett, G. M. Cohen, S. P. Elliott, K. Hummel, R. A. Minns, C. M. Sharts und J. Y. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 94, 2899 (1972).
26. P. D. Bartlett und N. A. Porter, J. Am. Chem. Soc. 90, 5317 (1968).
27. J. A. Berson, D. C. Tompkins und G. Jones II, J. Am. Chem. Soc. 92, 5799 (1970).
28. P. D. Bartlett, K. Hummel, S. P. Elliott und R. A. Minns, J. Am. Chem. Soc. 94, 2898 (1972).
29. R. G. Bergmann und W. L. Carter, J. Am. Chem. Soc. 91, 7411 (1969); dort Tab. II und Lit.
30. W. v. E. Doering und A. R. Mastrocola, Tetrahedron 37, Suppl. 329 (1981).
31. R. H. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Hauser, Chem. Ber. 104, 873 (1971).
32. S. Proskow, H. E. Simmons und T. L. Cairns, J. Am. Chem. Soc. 88, 5254 (1966).
33. a) E. Ciganek, W. J. Linn und O. W. Webster in "The Chemistry of the Cyano Group" (Z. Rappoport) 486, Wiley, New York 1970. b) J. March "Advanced Organic Chemistry", S. 782, McGraw-Hill, Tokyo 1977. c) N. D. Epiotis, R. L. Yates, D. Carlberg und F. Bernardi, J. Am. Chem. Soc. 98, 453 (1976).
34. H. Graf, Dissertation, Universität München 1980.
35. O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).
36. Neue Übersichten: a) J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980). b) W. Oppolzer, Angew. Chem. 96,

- 840 (1984); c) D. F. Taber in "Reactivity and Structure. Concepts in Organic Chemistry", Vol. 18, Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions, Springer, Berlin 1984; d) Y. Mori, J. Synth. Org. Chem. Jpn. 40, 321 (1982); e) S. M. Weinreb und R. R. Staib, Tetrahedron 38, 3087 (1982).
37. a) M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); b) H. E. Zimmermann, Acc. Chem. Res. 4, 272 (1971); c) A. C. Day, J. Am. Chem. Soc. 97, 2431 (1975).
38. K. Fukui, Angew. Chem. 94, 852 (1982) und dort zit. Lit.
39. R. Gleiter und M. C. Böhm, Pure Appl. Chem. 55, 237 (1983); D. Ginsburg, Tetrahedron 39, 2095 (1983).
40. K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975) und dort zit. Lit.
41. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", S. 90, 118, 165, Wiley, London 1976.
42. R. Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974).
43. V. Mark, J. Org. Chem. 39, 3179, 3181 (1974).
44. C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 84, 117 (1962); J. Org. Chem. 28, 3320 (1963).
45. F. Kataoka, N. Shimizu und S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. 102, 711 (1980).
46. a) T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, R. M. Scribner, C. W. Theobald und H. E. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 80, 2775 (1958); b) C. L. Dickinson, D. W. Wiley und B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc. 82, 6132 (1960).

47. a) M. Braid, H. Iserson und F. E. Lawlor, J. Am. Chem. Soc. 76, 4027 (1954). b) D. R. Husted und A. H. Ahlbrecht, *ibid.*, 74, 5422 (1952). c) O. R. Pierce und T. G. Kane, *ibid.*, 76, 300 (1954). d) O. Hromatka, D. Binder und K. Eichinger, Monatsh. Chem. 105, 127 (1974). e) D. E. McGreer, R. Stewart und M. M. Mocek, Can. J. Chem. 41, 1024 (1963).
48. S. H. Burstein und H. J. Ringold, Can. J. Chem. 39, 1848 (1961).
49. F. Sinn und K. Schimmelschmidt in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 6/2, S. 430, Thieme, Stuttgart 1963.
50. S. Proskow, Privatmitteilung an Prof. Dr. R. Huisgen.
51. "Information about Silicon Diffusion Pump Fluids" Firmenschrift der DOW CORNING CORP., Midland 1979.
52. L. H. Klemm, D. Reed und C. D. Lind, J. Org. Chem. 22, 739 (1957).
53. Z. Rappoport, Adv. Phys. Org. Chem. 7, 1 (1969); Acc. Chem. Res. 14, 7 (1981); G. Modena, Acc. Chem. Res. 4, 73 (1971).
54. H. Bock und R. Dammel, Institut für Anorganische Chemie, Universität Frankfurt 1983.
55. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 70, 1533 (1948).
56. M. Davie, F. P. Evans, Trans. Faraday Soc. 51, 1506 (1955).
57. R. Weinberger, Universität München, unveröffentlicht.
58. N. L. Craig und E. A. Entemann, J. Am. Chem. Soc. 83, 3047 (1961).
59. J. Saltiel und J. L. Charlton, "Rearrangements in Ground and Excited states" (P. de Mayo) Vol. 3, S. 25, Academic Press, New York 1980.

60. J. D. Coyle, Chem. Soc. Rev. 3, 329 (1974).
61. J. A. Barltrop und J. D. Coyle, "Principles of Photochemistry", S. 130, Wiley, New York 1978.
62. G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, J. Am. Chem. Soc. 86, 3197 (1964).
63. J. W. Emsley, L. Phillips und V. Wray, Progr. NMR Spectrosc. 10, 3/4, 117, 341 (1977) und dort zit. Lit.
64. T. Martini und C. Schumann, J. Fluorine Chem. 8, 5351 (1976); H. M. Beisner, L. C. Brown und D. Williams, J. Mol. Spectrosc. 7, 385 (1961); G. v. D. Tiers, J. Phys. Chem. 66, 1192 (1962); W. R. Cullen, D. S. Lawson und G. E. Styan, J. Organomet. Chem. 3, 406 (1965); R. Mews und O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 823 (1971).
65. E. D. Laganis und D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. 102, 6633 (1980).
66. a) L. Petrakis und C. H. Sederholm, J. Chem. Phys. 35, 1243 (1961); b) S. Ng und C. H. Sederholm, J. Chem. Phys. 40, 2090 (1964).
67. P. W. L. Bosbury, R. Fields und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1978, 422.
68. R. D. Chambers, L. H. Sutcliffe und G. J. T. Tiddy, Trans. Farad. Soc. 66, 1025 (1970).
69. F. B. Mallory, J. Am. Chem. Soc. 95, 7747 (1973).
70. K. L. Servis und K. N. Fang, J. Am. Chem. Soc. 90, 6712 (1968).
71. N. M. Viktorowa, S. P. Knyazev, N. S. Zefirov, Y. D. Gavrilov, G. M. Nikolaev und V. F. Bystrov, Org. Magn. Res.

- 6, 236 (1974).
72. J. Kelton und L. H. Sutcliffe, Progr. NMR Spectrosc. 10/1, 27 (1965) und dort zit. Lit.
73. Lit. 72, S. 111 und dort zit. Lit.
74. P. C. Myhre, J. W. Edmonds und J. D. Kruger, J. Am. Chem. Soc. 88, 2459 (1966).
75. L. Phillips und V. Wray, J. Chem. Soc. B 1971, 1618.
76. Prentice-Hall Framework Molekül-Modelle geben die Winkel- und Bindungsverhältnisse am Cyclobutan besonders getreu wieder, vgl. E. A. Robinson und R. S. Gillespie, J. Chem. Educ. 57, 329 (1980). Van der WAALS-Radien wurden aus Lit. 33a, S. 209, 212 und "CRC Handbook of Chemistry and Physics", S. D157 (1973) entnommen.
77. A. De Marco und G. Gatti, Org. Magn. Resonance 3, 599 (1971).
78. H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 176, 346, Thieme, Stuttgart 1973.
79. a) H. Blancou, P. Moreau und A. Commeyras, Tetrahedron 33, 2061 (1977). b) R. N. Haszeldine, I. Mir und A. E. Tipping, J. Chem. Soc. Perkin I, 1976, 2349.
80. D. M. Gale, W. J. Middleton und G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 88, 3617 (1966).
81. J. W. Emsley und L. Phillips, Progr. NMR Spectrosc. 7, 16 (1971); C. H. Dungan und J. R. v. Wazer, "Compilation of Reported ¹⁹F-NMR Chemical Shifts", Comments und Appendix I, Wiley, New York 1970.
82. G. Steiner, Dissertation, Universität München 1972.
83. R. S. Mulliken und W. B. Pearson, "Molecular Complexes",

Wiley, New York, 1969.

84. L. J. Andrews und R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc. 77, 6284 (1955).
85. J. A. Yancey, Analabs Guide to Stationary Phases for Gas Chromatography", S. 139, 146, Analab Inc., North Haven 1979.
86. F. A. Cotton und B. A. Frenz, Tetrahedron 30, 1587 (1974).
87. F. H. Allen, Acta Cryst. B 40, 64 (1984).
88. J. D. Dunitz und V. Schomaker, J. Chem. Phys. 20, 1703 (1952); Quantenchemische Rechnungen zur nichtbindenden 1,3-C/C-Wechselwirkung bei L. N. Bauld, J. Cessac und R. L. Holloway, J. Am. Chem. Soc. 99, 8140 (1977).
89. J. M. M. Smits, Cryst. Struct. Comm. 11, 715 (1982).
90. C. W. Haigh, Ann. Rep. NMR Spectroscopy 4, 311 (1971).
Herrn Prof. Dr. R. Knorr danke ich für die Überlassung des Programms und die Einweisung in die Benutzung.
91. I. Fleming und D. H. Williams, Tetrahedron 23, 2747 (1967).
92. R. M. Moriarty, Topics Stereochem. 8, 273 (1974).
93. G. A. Segal, J. Am. Chem. Soc. 96, 7892 (1974).
94. R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner, Angew. Chem. 86, 48 (1974).
95. S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem. 10, 1 (1973).
96. V. Prelog und G. Helmchen, Angew. Chem. 94, 614 (1982).
97. Y. Pocker und F. Buchholz, J. Am. Chem. Soc. 92, 2075, 4033 (1970). Y. Pocker und D. Z. Ellsworth, ibid. 99, 2276, 2284 (1977). K. Ekelin und L. G. Sillen, Acta Chem.

Scand. 7, 987 (1953).

98. Lit. 33a), S. 209
99. J. A. Hirsch, Topics Stereochem. 1, 199 (1967).
100. E. Della, Tetrahedron Lett. 1966, 3347, gewann diesen Wert mit der IR-Methode. Mit der gleichen Methode mißt man $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für Methylcyclohexan, während der bevorzugte Wert bei $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt⁹⁹⁾.
101. C. Reichardt, Angew. Chem. 91, 119 (1979).
102. R. Huisgen, Pure Appl. Chem. 52, 2283 (1980).
103. T. Oshima, Arbeitsberichte München 1985.
104. T. Oshima, S. Arikata und T. Nagai, J. Chem. Res. (M) 1981, 2518.
105. Übersicht: H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969).
106. F. Effenberger, Angew. Chem. 81, 374 (1969) und dort zit. Lit.
107. H. Mayr, Dissertation, Universität München 1974.
108. H. Dodziuk, H. v. Voithenberg und N. L. Allinger, Tetrahedron 38, 2811 (1982) und dort zit. Lit.
109. J. R. Durig und D. A. C. Compton, J. Chem. Phys. 69, 2028 (1978).
110. E. Taskinen, E. Kukkamäki und H. Kotilainen, Tetrahedron 34, 1203 (1978) und dort zit. Lit.
111. E. Taskinen und H. Lähtunmäki, Tetrahedron 32, 2331 (1976) und dort zit. Lit.
112. J. D. Merish und J. K. M. Sanders, Tetrahedron Lett. 22, 4029 (1981).
113. S. Samdal und H. M. Seip. J. Mol. Struct. 28, 193 (1975)

und dort zit. Lit.

114. B. Capon und A. K. Ghosh, J. Am. Chem. Soc. 103, 1765 (1981).
115. P. H. Amice und J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 1015
116. L. R. Bellamy, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", S. 301, Chapman & Hall, London 1975. Vgl. auch Lit. 82.
117. S. K. Malhotra in "Enamines; Synthesis, Structure and Reactions" (Herausgeber A. G. Cook), Marcel Dekker, New York 1969, S. 38-41.
118. a) H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie", S. 264, Thieme, Stuttgart (1984); b) E. Breitmaier und G. Bauer, "¹³C-NMR-Spektroskopie", S. 341, Thieme, Stuttgart 1977.
119. a) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", S. C195, S. H185, Springer, 1976. b) J. A. D. Jeffreys, J. Chem. Educ. 56, 806 (1979) gibt als Inkrement für Cyclobutan-H 0.7 ppm an.
120. V. Wray, Annual Reports NMR Spectroscop. 14, 53, 59 (1983).
121. T. Spee, J. T. M. Evers und A. Mackor, Tetrahedron 38, 1311 (1982).
122. K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi und C. Kratky, Helv. Chim. Acta 61, 3108 (1978).
123. M. S. Newman, T. Fukunaga, T. Miwa, J. Am. Chem. Soc. 82, 873 (1960).
124. C. O. Parker, W. D. Emmons, A. S. Pagano, H. A. Rolewicz,

- K. S. McCallum, *Tetrahedron* 17, 89 (1962).
125. R. Dijkstra, H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73, 575 (1954).
126. P. W. Wheatley et al., *Acta Cryst.* 10, 233 (1957); *J. Chem. Soc. A*, 2053 (1970); J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, 2801 (1961); J. C. Jochims, J. Lambrecht, U. Burkert, L. Zsolnai, G. Huttner, *Tetrahedron* 40, 893 (1984).
127. P. D. Garner und M. Navayano, *J. Org. Chem.* 26, 3518 (1961).
128. W. J. Ball und S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, 2298 (1962); G. Wittig, H.-L. Dorsch und J. Meske-Schüller, *Liebigs Ann. Chem.* 711, 55 (1968); G. Wittig und J. Meske-Schüller, *ebenda* 711, 76 (1968); A. T. Bottini, K. Frost II, B. R. Anderson und V. Dev, *Tetrahedron* 29, 1975 (1973).
129. G. Wittig und P. Fritze, *Liebigs Ann. Chem.* 711, 82 (1968); W. R. Moore und W. R. Moser, *J. Org. Chem.* 35, 908 (1970).
130. A. T. Bottini, L. L. Hilton und J. Plott, *Tetrahedron* 31, 1997 (1975).
131. C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau und R. Flammang, *Angew. Chem.* 95, 551 (1983).
132. M. Balci und W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7607 (1980).
133. M. W. Schmidt, R. O. Angus und R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6838 (1982).
134. O. L. Chapman und J. P. Le Roux, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 282 (1978).
135. R. Huisgen, T. Oshima und G. Mloston, 1985, unveröffentlicht.

136. N. P. Gambaryan, Russ. Chem. Rev. 45, 530 (1976) und G. R. Krow, Lit. 142.
137. Literatur bei J. D. Dill, A. Greenberg und J. F. Liebman, J. Am. Chem. Soc. 101, 6814 (1979).
138. Übersicht: Y. Kobayashi und I. Kumadaki, Acc. Chem. Res. 14, 76 (1981).
139. D. P. Del'tsova und N. P. Gambaryan, Izvest. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 858 (1976).
140. Y. F. Zeifman, E. J. Ter-Gabrielyan, L. A. Simonyan, N. P. Gambaryan und I. L. Knunyants, Izvest. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1813 (1976).
141. L. Ghosez und C. de Perez, Angew. Chem. 83, 171 (1971).
142. Übersichten zur Chemie der Ketenimine: G. R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971); M. W. Barker und W. E. McHenry in "The Chemistry of Ketenes, Allenes und Related Compounds" (Herausgeber S. Patai), S. 701, J. Wiley and Sons, New York, 1980.
143. M. Talât-Erben und S. Bywater, J. Am. Chem. Soc. 77, 3710, 3712 (1955); G. S. Hammond, O. D. Trapp, R. T. Keys und D. L. Neff, ebenda 81, 4878 (1959); G. S. Hammond, C.-H. S. Wu, O. D. Trapp, J. Warkentine und R. T. Keys, ebenda 82, 5394 (1960).
144. H. Günther, NMR Spectroscopy, S. 242, J. Wiley and Sons, New York, 1980.
145. F. R. Jensen und C. H. Bushweller, J. Am. Chem. Soc. 91, 5774 (1969).
146. A. R. L. Bursics, E. Bursics-Seekeres, M. Murray und F. G. A. Stone, J. Fluorine Chem. 7, 619 (1976); P. B. Sargeant, J. Am. Chem. Soc. 91, 3061 (1969).

147. Y. Kobuke, T. Fueno und J. Furukawa, J. Am. Chem. Soc. 92, 6548 (1970).
148. E. T. McBee, M. J. Keogh, R. P. Levek und E. P. Wessler, J. Org. Chem. 38, 632 (1973).
149. B. Gaede und T. M. Balthazor, J. Org. Chem. 48, 276 (1983).
150. A. I. Konovalov, G. I. Kameshava und M. P. Loskutov. J. Org. chem. USSR (Engl. Transl.) 9, 2064 (1973).
151. A. A. Broekhius, J. W. Scheeren und R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Pays-Bas 99, 6 (1980).
152. F. J. Weigert und W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 94, 5314 (1972).
153. Übersicht: M. Oki, Angew. Chem. 88, 67 (1976).
154. J. Sauer, B. Schröder und R. Wiemer, Chem. Ber. 100, 306 (1967).
155. V. D. Kiselev und J. G. Miller, J. Am. Chem. Soc. 97, 4036; S. Fukuzumi und J. K. Kochi, Tetrahedron 38, 1035 (1982).
156. O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 450, 237 (1926); K. Alder und H. Niklas, ebenda 585, 81, 97 (1954).
157. a) T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1980, 165, 769. b) Y. Uosaki, M. Nakahara und J. Osugi, Int. J. Chem. Kin. 14, 985 (1982).
158. H. Wollweber in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1c, S. 1012, Thieme, Stuttgart 1970; G. Brieger und J. N. Bennett, Chem. Rev. 80, 63 (1980); F. Brion, Tetrahedron Lett. 23, 5299 (1982); F. Schuda und J. M. Bennet, ibid, 5525 (1975).
159. R. Huisgen, Pure Appl. Chem. 53, 171 (1981).

160. K. N. Houk und L. L. Munchausen, J. Am. Chem. Soc. 98, 937 (1976).
161. C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, Chem. Ber. 113, 1663 (1980).
162. J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).
163. J. Sauer, Habilitation, München 1963.
164. B. Prantl, E. Eibler und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 23, 1139 (1982).
165. a) A. E. Asato, D. Mead, M. Denny, T. T. Bopp und R. S. H. Lui, J. Am. Chem. Soc. 104, 4979 (1982). b) Brügel "Handb. of NMR-Spectral Parameters", 1, S. 251, Heyden, London 1979.
166. J. E. Garst und G. L. Schmir, J. Org. Chem. 39, 2920 (1974).
167. D. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 15, 89, Thieme, Stuttgart 1971.
168. W. H. Perkin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 54 (1884).
169. Recommendations 1975, Pure Appl. Chem. 45, 219 (1976).
170. J. A. Riddick und W. B. Bunger in "Techniques of Chemistry" (A. Weissberger), 3. Aufl. Bd. II, Organic Solvents, Wiley, New York 1970.
171. R. K. Müller und R. Keese "Grundoperationen der präparativen organischen Chemie", S. 100, Juris-Verlag, Zürich 1975.
172. S. G. Cohen, H. T. Wolosinski und P. J. Scheuer, J. Am. Chem. Soc. 71, 3439 (1949).
173. F. Effenberger, P. Fischer, G. Prossel und G. Kiefer, Chem. Ber. 104, 1987 (1971).

174. W. L. Howard, E. L. Jacobsen und R. A. Newton, J. Org. Chem. 26, 3574 (1961).
175. S. M. McElvain und W. R. Davie, J. Am. Chem. Soc. 73, 1400 (1951).
176. S. M. McElvain und C. L. Aldridge, J. Am. Chem. Soc. 75, 3989 (1953).
177. H. W. Scheeren, R. W. M. Aben, P. H. S. Ooms und R. J. F. Nivard, J. Org. Chem. 42, 3128 (1977).
178. S. M. McElvain, D. Kundiger, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 506 (1955).
179. S. M. McElvain und H. F. McShane, J. Am. Chem. Soc. 74, 2662 (1952).
180. a) R. Kaya und N. R. Beller, Synthesis 1981, 814. b) R. Kaya und N. R. Beller, J. Org. Chem. 46, 196 (1981).
181. R. O. Norris, J. J. Verbanc und G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc. 60, 1159 (1938).
182. A. Zlatkis und V. Pretorius, "Preparative Gas Chromatography", S. 61, Wiley, New York 1971.
183. W. O. McReynolds, J. Chromatogr. Science 8, 685 (1970).
184. H. Graf, Arbeitsberichte, München.
185. "Kunst der Glasverarbeitung" VII, S. 8 Firmenschrift der Otto Fritz GmbH, Hofheim am Taunus.

LEBENS LAUF

- 23.1.1951 geboren in Lima als Sohn von Eduardo Urrutia, Journalist und Isabel Desmaison de Urrutia, Ballerina
- 1956-1967 Besuch der Deutschen Schule Lima ab Kindergarten bis zur peruanischen Hochschulreife (deutsche mittlere Reife)
- April 1968 - März 1969 Besuch des Niedersächsischen Studienkollegs, deutsche Hochschulreife
- April 1969 Immatrikulation an der Technischen Universität Hannover
- April 1973 Diplomchemiker Vorprüfung
- Oktober 1978 Diplomchemiker Hauptprüfung
- November 1978 - Mai 1979 Diplomarbeit über "Mikroflotation von Mikroorganismen aus dem Fermentationsmedium" bei Prof. Dr. K. Schügerl, Institut für Technische Chemie, Technische Universität Hannover
- Juli 1979 - April 1986 Dissertation bei Prof. Dr. R. Huisgen, gleichzeitig von Juli 1979 bis Juni 1983 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft
- ab Oktober 1985 Darstellung und Immunisierung von Peptiden zur Untersuchung des Imports von mitochondrialen Proteinen bei Prof. Dr. W. Neupert, Institut für Physiologische Chemie, Universität München

